Utjecaj prešanja koštica buče i dodatka antioksidanasa na iskorištenje i održivost hladno prešanog ulja

Jurić, Tena

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:680796

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO – TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Tena Jurić

UTJECAJ PREŠANJA KOŠTICA BUČE I DODATKA ANTIOKSIDANASA NA ISKORIŠTENJE I ODRŽIVOST HLADNO PREŠANOG ULJA

DIPLOMSKI RAD

Osijek, listopad 2016.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA
DIPLOMSKI RAD
Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno – tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za prehrambeno inženjerstvo
Franje Kuhača 20, 31 000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij:	Prehambena tehnologija
Znanstveno područje:	Biotehničke znanosti
Znanstveno polje:	Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet:	Prehrambeno inženjerstvo
Tema rada:	je prihvaćena na VIII. sjednici Fakultetskog vijeća Pregrambeno – tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2015. / 2016. održanoj dana 31. svibnja 2016. godine
Mentor:	izv. prof. dr. sc. *Tihomir Moslavac*
Komentor:	doc. dr. sc. *Maja Molnar*

UTJECAJ PREŠANJA KOŠTICA BUČE I DODATKA ANTIOKSIDANASA NA ISKORIŠTENJE I IZDRŽIVOST HLADNOPREŠANOG ULJA

Tena Jurić, 303 – DI

Sažetak:
U radu je istraživan utjecaj uvjeta prerade bučinih koštica na iskorištenje i oksidacijsku stabilnost ulja. Ispitivani su utjecaji frekvencije elektromotora i veličine otvora glave preše. Povećanjem frekvencije elektromotora i veličine otvora glave preše za izlaz pogače dolazi do smanjenja količine proizvedenog ulja. Primjenom standardnih metoda određeni su osnovni parametri kvalitete ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio netopljivih nečistoća i udio vlage. Također, ispitivana je stabilnost hladno prešanog ulja s i bez dodatka antioksidanasa u količini od 0,1 %. Za oksidacijsku stabilnost bučinog ulja koristili su se prirodni antioksidansi ekstrakt nara i ružmarina, eterično ulje rtanjskog čaja i bosiljka uz dodatak ekstrakta zelenog čaja. Od sintetnskih antioksidanasa korišteni su 7E, 8E, 9E i 27N + 28N. Određivanje oksidacijske stabilnosti bučinog ulja provedeno je testom ubrzane oksidacije - Schaal Oven testom (63°C), a rezultat oksidacije ulja izražen je peroksidnim brojem. Najbolje antioksidacijsko djelovanje kod ispitivanog ulja pokazao je dodatak mješavine eteričnog ulja rtanjskog čaja i ekstrakta zelenog čaja (50:50).

Ključne riječi: bučino ulje, pužna preša, oksidacijska stabilnost, prirodni i sintetski antioksidansi

Rad sadrži: 56 stranica
13 slika
16 tablica
65 literaturnih reference
Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1.	prof. dr. sc. *Vedran Slačanac*	predsjednik
2.	izv. prof. dr. sc. *Tihomir Moslavac*	član – mentor
3.	doc. dr. sc. *Maja Molnar*	član – komentor
4.	izv. prof. dr. sc. *Jurislav Babić*	zamjena člana

Datum obrane: 5. listopada 2016.
Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno – tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food Technologies
Subdepartment of Food Engineering
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Scientific area: Biotechnical sciences
Scientific field: Food technology
Course title: Technology engineering
Thesis subject was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology Osijek at its session no.VIII. held on 31. May 2016.
Mentor: *Tihomir Moslavac, PhD, associate prof.*

Co – mentor: *Maja Molnar, PhD, assistant prof*

THE IMPACT OF PRESSING CONDTITIONS OF PUMPKIN SEED AND ADDING ANTIOXIDANTS ON YIELD AND SHELF LIFE OF COLD PRESSED OIL

Tena Jurić, 303-DI

Summary:
In this paper was reasarched the impact of pumpkin seed processing conditions on oil yield and oxidation stability. Size of the press head hatch and the screw speed (electromotor frequency) was investigated. Their increasing results reduction of oil. Walnut oil quality parameters were determined by applying standard methods: peroxide value, free fatty acids, the proportion of insoluble impurities and moisture. Also, oil stability was tested with and without antioxidant in amunt of 0,1%. For the oxidation stability was used natural antioxidant: rosemary extract and pomegranate extract and basil volatile oil and essential rtanj tea all with green tea extract and sintetic antioxidant like 7E, 8E, 9E and 27N + 28N. Determination of oxidation stability of oil, and the influence of antioxidant adition was performed with rapid oil oxidation test – Schaal Oven test (63°C). The result of oil oxidation was expressed as peroxide value during 4 days of the test. The best antioxidant activity of examined oil show the use of essential rtanj tea with green tea extract.

Key words: pumpkin seed oil, screew press, oxidation stability, natural and sintetic antioxidant

Thesis contains: 56 pages
13 figures
16 tables
65 references

Original in: Croatian

Defense committee:

1.	*Vedran Slačanac,* PhD, prof.	chair person
2.	*Tihomir Moslavac,* PhD, associate prof.	supervisior
3.	*Maja Molnar,* PhD, assistant prof.	co – supervisior
4.	*Jurislav Babić*, PhD, associate prof	stand – in

Defense date: October 5, 2016.
Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Najljepša hvala mentoru izv. prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu na omogućenoj izradi diplomskog rada, stručnim savjetima, razumijevanju te utrošenom trudu i vremenu.

Velika hvala i komentorici doc. dr. sc. Maji Molnar koja je svojim doprinosom pomogla pri izradi rada.

Zahvaljujem se i tehničarki gđi. Danieli Paulik koja je svojim znanjem, strpljenjem i voljom pomogla pri izvođenju eksperimentalnog dijela rada.

Najiskrenija hvala mojim roditeljima koji su svojom podrškom, kako financijskom, tako i mentalnom, bili uz mene do samoga kraja studiranja.

Najveća zahvala mojoj sestri Miji bez koje bi moji studenski početci bili jako teški te ih je svojim savjetima uspjela olakšati.

Sadržaj

1. UVOD....1
2. TEORIJSKI DIO....3
2.1. Jestiva ulja i masti....4
2.2. Sirovine za proizvodnju biljnih ulja....7
2.3. Bučina koštica....10
2.4. Vrste kvarenja ulja i masti....21
2.4.1. Enzimski i mikrobiološki procesi....22
2.4.2. Kemijski procesi....23
2.5. Stabilizacija ulja....23
2.5.1. Antioksidansi....25
2.5.2. Sinergisti....29
2.6. Oksidacijska stabilnost ili održivost ulja....30
3. EKSPERIMENTALNI DIO....33
3.1. Zadatak....34
3.2. Materijali i metode....35
3.2.1. Materijali....35
3.2.2. Metode....39
4. REZULTATI....45
5. RASPRAVA....41
5.1. Utjecaj veličine otvora glave preše na iskorištenje ulja....52
5.2. Utjecaj frekvencije eletromotora (brzine pužnice) na iskorištenje ulja....52
5.3. Oksidacijska stabilnost (održivost) proizvedenog hladno prešanog bučinog ulja....53
6. ZAKLJUČCI....55
7. LITERATURA....58

1. UVOD

Hladno prešanje je najstariji postupak za dobivanje ulja, a danas se samostalno šire primjenjuje samo za neke specifične uljarske sirovine (plod masline i bučina koštica). Postupak se provodi bez zagrijavanja sirovine, a tako dobivena sirova ulja mogu se pročišćavati isključivo taloženjem, filtriranjem i centrifugiranjem. Nakon provedenog postupka hladnog prešanja, u pogači zaostaje određena količina ulja. Zbog toga je opravdano razmatrati postupke pomoću kojih se može ekstrahirati zaostalo ulje iz pogače. U novije vrijeme, za tu svrhu, koristi se ekstrakcija superkritičnim CO_2. Prednost u odnosu na tradicionalna organska otapala, od kojih su neka toksična, je netoksičnost CO_2.

Bučine koštice hvalila su još domorodačka plemena Amerike i kao dio prehrane i kao medicinski dodatak. U Južnoj Americi popularnost sjemenki može se pratiti unatrag do Azteca (1 300. – 1 500. godina). Od tamo su bundeva i bučine koštice krenule na put Europe gdje su danas sastavni dio grčke kuhinje te kulinarske i medicinske tradicije u Indiji i drugim dijelovima Azije.

Buča, *Cucurbita pepo* L., je jednogodišnja biljka koja se uzgaja za različitu primjenu. Mesnati dio ploda se koristi u kulinarstvu ili kao stočna hrana. Koštica je namijenjena za proizvodnju ulja ili se koristi u prehrani kao grickalica. Ovisno o strukturi i udjelu celuloze u ljusci, postoje dvije vrste koštica: koštice s ljuskom i koštice bez ljuske (golica). Obje vrste koštica se koriste za proizvodnju ulja, ali je koštica golica pogodnija jer daje veći prinos ulja i pogaču bolje kvalitete.

Bučino ulje bogato je vitaminima A, E, C i K. Također, sadrži vitamine B grupe, nezasićene masne kiseline, minerale (fosfor, kalcij, magnezij, kalij), lecitin, bjelančevine te elemente u tragovima.

Hladno prešano bučino ulje ima specifična senzorska svojstva, okus i miris na izvornu sirovinu, a sačuvani su i bitni sastojci. Osim po boji, okusu i mirisu, ulje se razlikuje i u kemijskom sastavu, nutritivnoj vrijednosti i održivosti od rafiniranog ulja te postiže vrlo visoku tržišnu cijenu.

Danas se u cijelom svijetu javlja sve veće zanimanje potrošača za ulja proizvedena samo mehaničkim postupcima, bez uporabe kemijskih sredstava za ekstrakciju ili rafinaciju. Za takvu vrstu proizvoda su od iznimne važnosti kakvoća sirovine, optimalni uvjeti procesa proizvodnje te odgovarajući uvjeti tijekom skladištenja budući da se nepoželjni sastojci ne mogu ukloniti rafinacijom. U Republici Hrvatskoj, iza maslinovog ulja, koje je najpoznatije po takvom postupku proizvodnje, slijedi ulje bučinih koštica.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Jestiva ulja i masti

Ulja i masti su u vodi netopljive tvari biljnog ili životinjskog podrijetla, koje sadrži pretežno estere alkohola glicerola i masnih kiselina, tzv. triacilgliceroli (trigliceridi). Oni pripadaju grupi spojeva lipida (grč. lipos = mast). S obzirom na strukturu i sastav biljnih ulja, prirodni lipidi se dijele na jednostavne, složene i derivate lipida (Rac, 1964.).

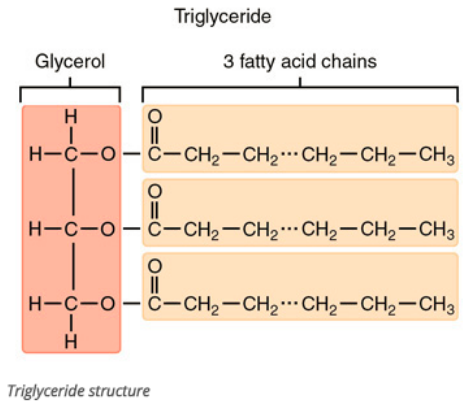
Jednostavni lipidi se najčešće javljaju u prirodi, no uvijek su prisutni uz manju količinu lipida iz drugih grupa. To su trigliceridi masnih kiselina i esteri viših masnih alkohola s višim masnim kiselinama (voskovi).

Složeni lipidi su pratioci neutralnih lipida, a lipidni sastojci u nekim dijelovima organizma. Negliceridne sastojke prirodnih ulja čine fosfatidi, karoteni, liposolubilni vitamin (A,D i E), tokoferoli, steroli, pigmenti (klorofil, gosipol), voskovi, glikozidi, ugljikovodici, masni alkoholi, aldehidi, ketoni i tragovi metala. U prirodnim biljnim uljima negliceridnih sastojaka ima najčešće od 1 do 2%, izuzetak su sojino ulje i pamukovo ulje i do 3,5% (Oštrić – Matijašević i Turkulov, 1980.).

Neki negliceridni sastojci (tokoferoli, steroli I fosfatidi) dolaze u svim biljnim uljima i mastima, varira samo njihova količina, a neki su karakterisični za pojedina ulja ili masti (vitamin A i D u ulju jetre ribe i u maslacu). Jedan broj negliceridnih sastojaka je vrlo poželjan u uljima (liposolubilni vitamin, tokoferoli, karoteni), neki su neutralni (steroli), a neki su vrlo nepoželjni (voskovi, tragovi metala, fosfatidi) jer smanjuju kvalitetu ulja i moraju se maksimalno ukloniti tijekom pojedinih faza rafinacije ulja.

Triacilgliceroli (trigliceridi) su kondenzacijski proizvodi jedne molecule alkohola glicerola i triju molekula masnih kiselina. U molekulama triacilglicerola masne kiseline čine 94 – 96% ukupne mase molecule (Swern, 1972.).

Zbog svoje dominantne mase u molekulama triacilglicerola i zbog toga što predstavljaju reaktivni dio molekule, masne kiseline imaju veliki utjeca na svojstva triacilglicerola. Kemijska i fizikalna svojstva triacilglicerola ovisit će o kemijskim i fizikalnim svojstvima masnih kiselina.

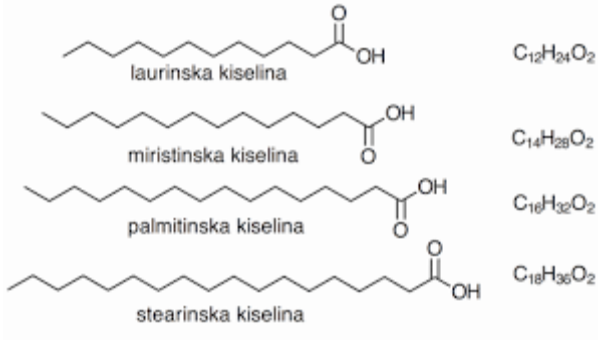


Slika 1. Struktura triacilglicerola (web 1)

U prirodnim uljima i mastima prevladavaju masne kiseline nerazgranatog lanca, najčešće s parnim brojem C atoma i s jednom karboksilnom skupinom. Masne kiseline se razlikuju po: broju C atoma u molekuli, zasićenosti (nezasićenosti) broju dvostrukih veza i prostornom rasporedu kiselinskih ostataka oko nezasićene veze. S obzirom na broj ugljikovih atoma, razlikuju se: masne kiseline kratkog lanca (broj ugljikovih atoma od 4 do 8), masne kiseline srednjeg lanca (broj ugljikovih atoma od 8 do 12) i masne kiseline dugačkog lanca (broj ugljikovih atoma iznad 12). Glavna podjela masnih kiselina na osnovu stupnja nezasićenosti je na nezasićene i zasićene masne kiseline.

Zasićene masne kiseline

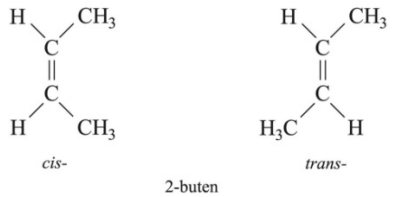
Zasićene masne kiseline karakterizira zasićenost ugljikovog lanca, svaki C atom u lancu masne kiseline je zasićen ($-CH_2 - CH_2 -$). Opća formula je $CH_3 - (CH_2) - COOH$ dok je osnovno svojstvo zasićenih masnih kiselina slaba reaktivnost za rekacije u lancu. Nalaze se u većim količinama u čvrstim mastima što je posljedica njihovog visokog tališta (Swern, 1972.).



Slika 2. Tri najraširenije zasićene masne kiseline su:
laurinska, palmitinska i stearinska (web 2)

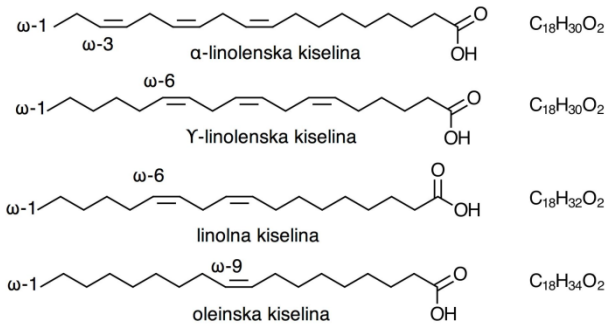
Nezasićene masne kiseline

Masne kiseline koje imaju u molekuli jednu ili više dvostrukih veza (-CH = CH -) pripadaju grupi nezasićenih masnih kiselina. Ovisno o broju dvostrukih veza, nezasićene masne kiseline se dijele na mononezasićene (s jednom dvostrukom vezom) i polinezasićene masne kiseline (s više dvostrukih veza). Dvostruke veze kod polinezasićenih masnih kiselina mogu biti razdvojene metilnom grupom ($-CH_2$), a ako nisu tako razdvojene predstavljaju konjugirane veze. Nezasićene masne kiseline mogu biti u dva geometrijska izomerna oblika, cis ili trans oblik. Cis ili trans oblik zavisi o prostornom rasporedu dijelova molekule s obje strane nezasićene dvostruke veze. Na Slici 3 prikazani su cis i trans oblik nezasićene dvostruke veze.



Slika 3. Cis i trans oblik but-2-ena (web 3)

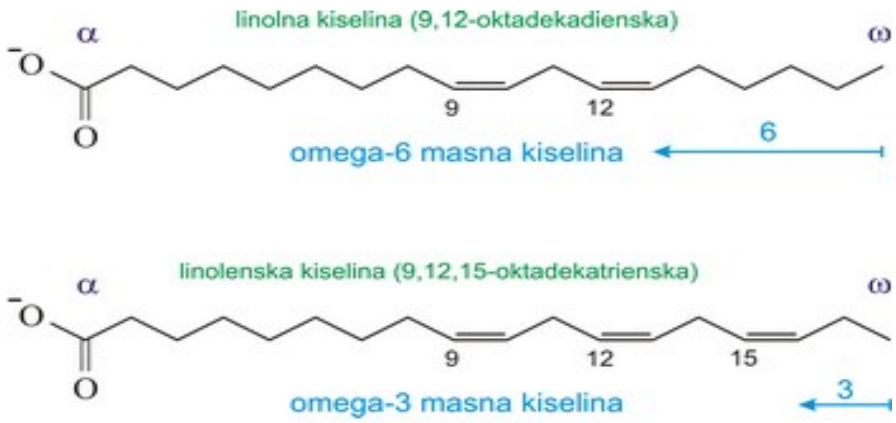
Trans oblici nezasićenih dvostrukih veza su termoodinamički znatno stabilniji nego cis, čime se i objašnjava mogućnost stvaranja trans izomera tijekom termičkog tretiranja ulja pri rafinaciji u fazi dezodorizacije. Kod jestivih nerafiniranih ulja i hladno prešanih biljnih ulja, s obzirom na to da se ne primjenjuje proces rafinacije, niti je ulje izloženo utjecaju povišenih temperatura, trans izomera masnih kiselina ne bi smjelo biti ni u tragovima. Mnogobrojne ekperimentalne studije posljednjih godina su pokazale da trans masne kiseline značajno utječu na nivo pojedinih frakcija lipoproteina u krvi, što ima za posljedicu ubrzani razvoj arteroskleroze i koronarnih bolesti (Caggiula i Mustad, 1997.).
Najvažnija polinezasićena masna kiselina s dvije (=) veze je linolna, s tri (=) veze je linolenska, s četiri (=) veze je arahidonska. Najvažnija mononezasićena masna kiselina je oleinska koja je najraširenija masna kiselina i dolazi u svim uljima i mastima.



Slika 4. Prikaz najvažnijih nezasićenih masnih kiselina (web 4)

Esencijalne masne kiseline

Esencijalne masne kiseline i njihovi derivati imaju nekoliko veoma bitnih funkcija u organizmu: koriste se kao izvor energije, gradivni su elementi fosfolipida (strukturnih elemenata staničnih membrana), sastojci su lipoproteina krvne plazme te su prekursori važnijih spojeva s hormonalnim djelovanjem poput prostaglandina, leukotriena i tromboksana. Esencijalne masne kiseline pripadaju grupi polinezasićenih masnih kiselina s 18, 20 i 22 C atoma i sadrže dvije do šest dvostrukih veza. Sve dvostruke veze u lancu masne kiseline su cis konfiguracije. Linolna i α-linolenska masna kiselina su esencijalne jer ih organizam mora dobiti hranom pa ih zovemo i vitaminom F (Mandić, 2005.). Te masne kiseline organizam ne može sam sintetizirati. U ovisnosti na kojem se mjestu nalazi prva dvostruka veza, formiraju se imena nezasićenih, odnosno polizasnićenih kiselina pa tako imamo ω-3, ω-6 i ω-9 masne kiseline. Kod ω3 masne kiseline prva dvostruka veza se nalazi između trećeg i četvrtog ugljikovog atoma (n-3) od metilnog kraja (-CH_3) molekule (omega kraja) te kako slijedi kod ω-6 masne kiseline između šestog i sedmog i kod ω - 9 masne kiseline između devetog i desetog ugljikovog atoma (Slika 5.).
Omega-3 skupini pripada linolenska kiselina i njezini derivati eikosapentaenska kiselina (EPA), dokosapentaenska kiselina (DPA) i dokosaheksaenska (DHA). Najviše ih ima u ulju ribe sjevernih mora te u pastrvama i ulju biljaka, a kod uljarice se nalaze u lanenom ulju, ulju uljane repice, ulju podlanka. Omega-6 skupini pripadaju linolna kiselina, linolenska kiselina i arahidonska kiselina koju organizam može sintetizirati iz oleinske i linolne kiseline.
Reaktivnost masnih kiselina ovisi o broju i položaju dvostrukih veza, stoga je vrlo važno poznavanje stupnja nezasićenosti i položaja dvostrukih veza masnih kiselina kako bi se mogle procijeniti reakcije koje mogu nastati.



Slika 5. Omega masne kiseline (web 5)

2.2. Sirovine za proizvodnju biljnih ulja

Većina biljaka u svom sjemenu ili plodu sadrži određenu količinu ulja. Ta količina varira od samo nekoliko posto do čak 70%. Uljarice su biljke koje se uzgajaju isključivo radi proizvodnje ulja i njih je znatno manje u odnosu na uljarske sirovine. Sirovine koje se koriste za dobivanje ulja moraju imati minimalan udio ulja koji omogućava njegovo ekonomski prihvatljivo izdvajanje i biljka mora biti pogodna za masovnu proizvodnju. Naravno, postoje izuzetci kod sirovina čije ulje ima speceifične karakteristike pa se koriste za proizvodnju specijalnih ulja. U svijetu se za dobivanje ulja koristi više od 20 vrsta biljaka, a samo 12 uljarica ima veći ekonomski značaj (Dimić, 2005.).

Ulja se mogu podijeliti prema porijeklu sirovine (obuhvaća ulja i masti iz mesnatog dijela ploda te ulja iz sjemena) i prema dominirajućim masnim kiselinama, odnosno prema porijeklu sjemena:

1. Ulja i masti iz mesnatog dijela ploda: maslinovo ulje, palmino ulje, avocado ulje,…

2. Ulja i masti iz sjemena ili ploda prema dominirajućim masnim kiselinama:

- laurinske masti i ulja (kokos, palmine koštice);
- masti plamitinske i staerinske kiseline (kakao maslac, shea maslac,…);
- ulja palmitinske kiseline (palmino ulje, pamukovo ulje,…);
- ulja oleinske i linolne kiseline (suncokretovo, sezamovo, kukuruzne klice, koštice buče,…) i

- ulja linolenske kiseline (lan, soja, konoplja,…).

3. Ulja i masti prema porijeklu biljke:
   - ulja iz leguminoza (kikiriki, soja,…) i
   - ulja krstašica (repica, slačica,…) (Bockisch, 1998.).

Uvjeti kvalitete sirovine

Proizvodnja hladno prešanog i nerafiniranog ulja zahtjeva stroge kriterije za kvalitetu polazne sirovine iz razloga što tijekom ove proizvodnje ne postoji faza koja bi omogućila uklanjanje nečistoća i nepoželjenih kontaminanata iz ulja.

Kvaliteta sirovine podrazumijeva:
- osiguravanje kvalitete tijekom proizvodnje same sirovine;
- očuvanje kvalitete prilikom skladištenja sve do prerade;
- očuvanje kvalitete sirovine kod pripreme za izdvajanje ulje;
- sprečavanje kontaminacije sirovine nepoželjnim ili toksičnim tvarima.

Da bi ovi uvjeti bili ispunjeni tijekom cijelog ciklusa proizvodnje sirovine pa do završnog proizvoda, mora se voditi računa o:
- odabiru sirovine (vrsta, sorta, hibrid i sl.);
- uvjetima proizvodnje sirovine (organska proizvodnja, zaštita bilja i dr.);
- uvjetima žetve, transporta, čišćenja, sušenja i sl.;
- primjeni kontroliranih uvjeta skladištenja sirovine i
- kontroli kvalitete sirovine do i tijekom prerade (Dimić, 2005.).

Kontrola kvalitete sirovine

Prilikom prijema sirovine provodi se ispitivanje svake dopremljene količine kako bi se dobila potpuna slika o kvaliteti šarže i kako bi se vidjelo da li kvaliteta sirovine odgovara za proizvodnju hladno prešanih ulja. Isto tako, kontrola kvalitete sirovine provodi se kako bi se dokazalo da je tehnološka kvaliteta sirovine sastavljene od jedne ili više šarži iste ili slične kvalitete. Pored osnovne sirovine za proizvodnju ulja, smjesa mase sadrži različite primjese, mikroorganizme, žive insekte i dr. Takvi dodaci mogu izazvati kvarenje. Pored primjesa, smjesa mase sadrži određenu količinu vlage i zraka koji utječu na biokemijske procese u sirovini. Zbog toga kontrola kvalitete sirovine obuhvaća:
- kontrolu senzorskih svojstava;
- kontrolu zdravstveno – higijenske ispravnosti;
- mikrobiološku kontrolu;
- kontrolu tehnološke kvalitete i
- kontrolu kemijske kvalitete sirovine (Dimić, 2005.).

1. Senzorska kvaliteta sirovine

Procjenom senzorske kvalitete sirovine dobiva se opći dojam o fiziološkom stanju te zdravstvenoj ispravnosti i svježini sirovine, a to je i odlučujući čimbenik kod proizvodnje hladnno prešanih ulja. Ocjenjivanjem senzorske kvalitete sirovine ispituje se boja, miris, okus i izgled sirovine. Svaka vrsta, sorta ili hibrid sirovine ima karakterističnu boju, a svako odstupanje od karakteristične boje može biti indikator promjene kvalitete. Nekarakteristična boja može biti pokazatelj nedozrele sirovine, prisustva nečistoća ili pokazatelj neadekvatnog čuvanja sirovine prilikom kojeg je došlo do samozagrijavanja. Osim toga, promjenu boje mogu uzrokovati i mikroorganizmi razvijeni na samoj površini. Određivanje boje provodi se direktnim vizualnim promatranjem, kontrolom i na presjek sirovine.
Miris je svojstven za svaku vrstu uljarica i teško ga definirati. Određuje se tako da se sjeme trlja među dlanovima i potom miriši. Za dobru procjenu kvalitete uljarica važno je ustanoviti odakle potječe miris. Miris može nastati zbog razvoja mikroorganizama, prisustva primjesa ili zaraženosti sirovine štetočinama. Također, miris može potjecati i iz okoline tako što sirovina poprimi miris skladišta, aromatičinih primjesa, vozila itd.
Okus uljarica može biti svojstven određenoj vrsti sirovine, ili je neutralan pa ga je teško okarakterizirati. Okusi koji nisu svojstveni najčešće su rezultat kvarenja. Kvarenja mogu biti oksidacijska, hidrolitička, enzimska, mikrobiološka, a njihov rezultat je razgradnja lipida, proteina, fosfatida i dr. komponenti. Okus se određuje žvakanjem očišćenih sjemenki (Dimić, 2005.; Karlović i Andrić, 1996.).

2. Zdravstveno – higijenska ispravnost sirovine

Kod uzimanja uzoraka za utvrđivanje zdravstveo – higijenske ispravnosti uzorak mora biti reprezentativan, ali to nije neophodno. Važno je da je svaki uzorak zdravstveno ispravan, zbog toga su doneseni propisi za provjeru sadržaja patogenih mikroorganizama, pesticide, metala, otrovnih supstanci i dr. u sirovinama prehrambene industrije. Provjera zdravstveno – higijenske ispravnosti sirovine za proizvodnju ulja, provodi se prema odredbama važećeg Zakona (Karlović i Andrić, 1996.).

3. Tehnološka kvaliteta sirovine

Kako bi se utvrdila tehnološka kvaliteta sirovine za proizvodnju ulja, potrebno je provesti kemijske analize. Osnovni pokazatelj kvalitete sirovine su sadržaj vlage, sadržaj ulja, sadržaj nečistoća, ali može se još utvrditi i sadržaj proteina, celuloze i ljuske.

a) Sadržaj vlage

Sadržaj vlage izražava se u postotcima, a predstavlja količinu slobodne i vezane vode u sjemenu. Osnovni princip za pravilno skladištenje sirovine zahtjeva sniženje vode u sjemenu ispod kritične vlažnosti. Sadržaj vlage u sirovini koja je tek ubrana ovisi o stupnju zrelosti sirovine i o vremenskim uvjetima tijekom žetve. Vrijednost uljarice se smanjuje ukoliko je sadržaj vlage veći, ali je tada i manji udio suhe tvari. Visok sadržaj vlage izaziva ubrzano mikrobiološko kvrarenje, ubrzane hidrolitičke procese (zbog čega se povećava kiselost ulja), biokemijske procese (disanje sirovine što dovodi do samozagrijavanja mase). Što je veći sadržaj ulja u sirovini, kritična vlažnost je manja (Veselinović i Turkulov, 1988.).

b) Sadržaj ulja

Jedan od najbitnijih pokazatelja kvalitete sirovine je sadržaj ulja na osnovi kojeg se izračunava materijalna i ekonomska bilanca prerade. Standardna referentna metoda se zasniva na ekstrakciji ulja organskim otapalom, nakon čega se provodi njegovo gravimetrijsko određivanje (ISO 659:2003.).

c) Sadržaj nečistoća

Nečistoće u sjemenju mogu biti strane i vlastite. Stranom nečistoćom smatraju se primjese koje ne potječu od same biljke, a one mogu biti anorganskog ili organskog porijekla. Anorganske nečistoće su zemlja, prašina, kamenčići, komadi metala, a organske su strano sjeme, dijelovi bilja i slično (Rac, 1964.).

d) Sadržaj ljuske

Ljuska je celulozni omotač koji štiti jezgru. Količina ljuske u sirovini utječe na efektivnost prešanja, kvalitetu i senzorska svojstva ulja te na udio proteina u pogači. Svojstva ljuske (debljina, čvrstoća) kao i otpornost na pucanje su vrlo bitni parametri za ljuštenje sirovine (Dimić, 2005.).

2.3. Bučina koštica

Uljana tikva, *Cucurbita pepo* L. je oblik obične bundeve koja je uzgojena za košticu bogatu uljem. Domovinom bundeve smatra se Amerika, odakle je u Europu prenesena zahvaljujući Kolumbovim putovanjima. Na naša je područja buča došla iz Male Azije preko Grčke. Uljana bundeva je jednogodišnja biljka. Stabljika joj je rebrasta, bodljikava i često prilično dugačka, razgranata, puzava do čak 12 metara. Plod je različite veličine i oblika. Može biti loptast, izdužen, jajolik, duguljast ili plosnat, a površina je glatka ili naborana. Meso ploda je žute, narančaste do bijele boje. Koštica je bjelkasta ili žuta, dugačka 7 – 15 milimetara (Karlović i Andrić, 1996.).



Slika 6. Bučina koštica (web 6)

Upotreba bučine koštice

Bundeva ima raznoliku upotrebu. Mesnati dio se koristi u kulinarstvu za pripremu slastica, u proizvodnji voćnih sokova i drugih prehrambenih proizvda. Mesnati dio se koristi i za ishranu stoke. Bučina koštica, u ovom slučaju golica, upotrebljava se isključivo za proizvodnju ulja i sušena kao grickalica. Bučino ulje, kao salatno, omiljeno je u području Slovenije, Austrije, Njemačke, Mađarske i Hrvatske. U posljednje vrijeme sve je veća potražnja za takvim proizvodom pa može biti interesantan artikl za izvoz. Nakon procesa proizvodnje ulja, tj. procesa prešanja koštice, zaostaje visoko kvalitetna pogača. Najčešće se koristi kao stočna hrana, međutim određenu primjenu može naći i u prehrambenoj industriji, npr. u konditorskoj industriji za proizvodnju žitnih pahuljica, za bojenje tjestenine, u mliječnoj industriji za proizvodnju obojenih namaza, jogurta i sličnih proizvoda (Lederer i Molnar, 1993.).

Priprema sirovine za skladištenje

Kako bi se postiglo što kvalitetnije hladno prešano i nerafinirano jestivo ulje, potrebno je osigurati adekvatnu kvalitetu sirovine za preradu, što se postiže kvalitetno obavljenom žetvom ili skupljanjem plodova, pravilnim čišćenjem, pranjem i sušenjem te skladištenjem sirovine u najpovoljnijim uvjetima sve do trenutka prerade. Cilj skladištenja je sačuvati ulje, proteine i nutritivno značajne komponente sirovine (Dimić, 2005.).

Žetva sirovine ili ubiranje plodova

Važno je odrediti pravilno vrijeme žetve ili ubiranja plodaova i dobro provesti žetvu jer će to osigurati povoljnu kvalitetu sirovine i neizbježne gubitke na uobičajenom nivou. Čimbenici koji utječu na kvalitetu sjemenki i visinu gubitaka kod žetve obuhvaćaju:

- period prije žetve (klimatski uvjeti, štete od insekata, korov, izlomljene i povijene biljke,…);
- period nakon žetve (biološki i biokemijski procesi) (Dimić, 2005.).

Prvi znak zrelosti, tj. spremnosti buče za branje, je sušenje zelenih dijelova, posebice listova. Zreli plodovi dobiju karakterističnu boju, kora se teško može probosti noktom, a plodna drška je potpuno suha. Najsigurniji način provjere zrelosti je otvaranje ploda i probno vađenje koštice. Zrela koštica je dobro natopljena, tamnozelene boje i lako se odvaja od placente. Uobičajeno vrijeme ubiranja buče je od 15. rujna do 20. listopada. Berba se može vršiti pomoću stroja i ručno. Ako se koštica vadi ručni, otkinuti plodovi se utovaraju i transportiraju. Ukoliko se koštica vadi pomoću uređaja, otkinuti plodovi se slažu u redove duž njive. Cilj formiranja redova je da uređaj za podizanje plodova tzv. jež kombajn, može pokupiti plodove sa zemlje i dovesti u ih u radni prostor kombajna. Zbog prevelikog broja bundeva u redovima, može doći do zagušenja uređaja. Plodovi bi u redovima trebali ostati 7 – 10 dana do vađenja koštice. To vrijeme je neophodno za dozrijevanje ploda i koštice. Tada je vađenje koštice iz dozrelih plodova lakše i potpunije (Bavec i sur., 2011.).

Transport sirovine

Transport sirovine do mjesta daljnje prerade provodi se kamionom, željeznicom ili brodovima uz uvjete da se treba zaštiti od vlage, zagađenja kemikalijama ili bilo kojim drugim primjesama. Gustoća izdvojene koštice je, ovisno od količine primjesa, 800 kg/m^3, tako da je prostor za utovar, za slučaj prinosa 1 500 kg svježe koštice po hektaru, oko 2 m^3. Važan je i transport unutar pogona, do skladišnih prostora, do mjesta prerade itd. U svim transportnim tokovima, potrebno je oštećenje zrna svesti na minimum. U industriji ulja koriste se transporteri s beskonačnom trakom, pužni transporteri, elevator, lančasti transporteri, protočne cijevi i pneumatski transport (Patterson, 1989.).

Prijem sirovine i uzimanje uzoraka

Detaljna kontrola sirovine obuhvaća provjeru zdravstvene ispravnosti, provjeru tehnološke i kemijske kvalitete. Važno je obaviti ovaj prvi dio jer kod proizvodnje hladno prešanih ulja direktan utjecaj na kvalitetu ulja ima kvaliteta sirovine. Cilj kontrole je provjeriti može li sirovina ići na preradu ili ne. Postupak prijema sirovine započinje kontrolom zdravstvene ispravnosti, a potom se pristupa kemijsko – tehnološkoj kontroli, ukoliko je sirovina ispravna. Kako bi se ove kontrole mogle provesti, uzimaju se uzorci koji predstavljaju dio ukupne količine sirovine za preradu (Dimić, 2005.).

Pranje i sušenje

Pranje bučinih koštica se provodi u bubnjastim peračicama s mlazom vode. Cilj pranja je uklanjanje mesnatih dijelova buče i drugih primjesa, ali i ljepljive sluzi koja ometa sušenje. Također, cilj je da se pranje obavi sa što većom efektivnošću, većim učinkom i manjom količinom vode. Nakon pranja se obavlja cjeđenje koštica. Za cjeđenje se koriste kontejneri s perforiranim ili mrežastim dnom u kojima se koštica prevozi do sušare. Cijeđenjem se uklanja dio vlage pa se skraćuje proces sušenja. Početni sadržaj vlage bučine koštice je 35 do 45%, a nakon pranja i cjeđenja 50 do 55%. Vrijednost ravnotežnog sadržaja vlage ovisi od vrste biljnog materijala i stanja okoline, temperature i relativne vlažnosti zraka. Za uobičajene temeperature skladištenja 10 – 20 °C i relativne vlažnosti zraka 60 do 70%, ravnotežni sadržaj vlage koštice buče je 7 do 8%.
Sušenje je jedna od najvažnijih tehnoloških operacija jer se sušenjem sadržaj vlage u sjemenci ili koštici snižava do one vrijednosti koja će zaustaviti biološku i enzimsku aktivnost, ali i zbog očuvanja kvalitete sjemenke. Sniženjem vlage sprječava se razmožavanje mikroorganizama i da ne dođe do povećanja kiselosti ulja. Utjecaj sadržaja vlage na biološku i enzimsku aktivnost sjemenki prati se jednim od osnovnih pokazatelja kvalitete, promjenom sadržaja slobodnih masnih kiselina (Dimić, 2005.).

Voda u sjemenkama uljarica se nalazi kao:

- slobodna voda;
- higroskopna voda;
- kristalna voda.

Slobodna voda se lako odstranjuje s površine. Higroskopna voda se uklanja teže jer njezin sadržaj ovisi o relativnoj vlažnosti zraka, odstranjivanje kristalne vode moguće je jedino s povišenom temperaturom (Rac, 1964.).

Sušenje se može provesti:

- prirodnim putem;
- provjetravanjem;
- pri povišenim temepraturama.

Proces sušenja započinje uklanjanjem slobodne vode, nakon toga slijedi difuzno odvođenje vode prema površini sjemenke, odakle se uklanja sušenjem. Na kraju se uspostavlja ravnoteža između zraka prostora i sjemenke. Ova ravnoteža ovisi o temperaturi i relativnoj vlažnosti zraka. Prema načinu dovođenja i predaje topline materijalu koji se suši, moguća su tri postupka sušenja:

- sušenje kontaktom – materijal je u neposrednom dodiru s toplim metalnim površinama;
- sušenje zračenjem – primjenom infracrvenih zraka;
- sušenje konvekcijom – materijal se zagrijava direktno toplim zrakom ili sagorjelim plinovima (najčešće) (Dimić, 2005.).

Čišćenje sirovine

Čišćenje sjemenke važno je prije skladištenja i prije same prerade kako bi se uklonile nečistoće koje mogu štetno utjecati na uskladištenu sirovinu, pogoršati kvalitetu ulja ili oštetiti uređaje pri preradi. Čišćenje sjemenki je operacija koja se zasniva na principima razdvajanja, a najčešće ce obavlja:

- prosijavanjem (odvajanjem na bazi različitih dimenzija sjemenki i nečistoća);
- odvajanjem na bazi magnetizma i
- odvajanjem aspiracijom (odvajanje na bazi različitih aerodinamičkih svojstava sjemenki i nečistoća) (Dimić, 2005.).

Skladištenje sirovine

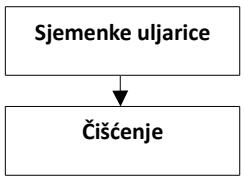
Skladištenje proizvoda je krajnji zahvat u cjelokupnom procesu proizvodnje pojedinog ratarskog proizvoda. Osnovni cilj skladištenja je sačuvati komercijalnu vrijednost i kvalitetu sjemenki. Vrijeme skladištenja je ograničeno jer se i dalje odvijaju procesi koji mijenjaju kvalitetu sirovine. Prema tome, razlikujemo privremena i trajna skladištenja. Privremena skladištenja mogu biti razne prostorije, nadstrešnice i sl. te su pretežno bez čistilica i sušara, a sirovina se čuva u vrećama ili u rasutome stanju. Stalna skladište predstavljaju građevinske objekte koji imaju specijalnu namjenu za čuvanje uljarica na duži vremenski period, a mogu biti podna, ćelijskog tipa i silosi (Dimić, 2005.).

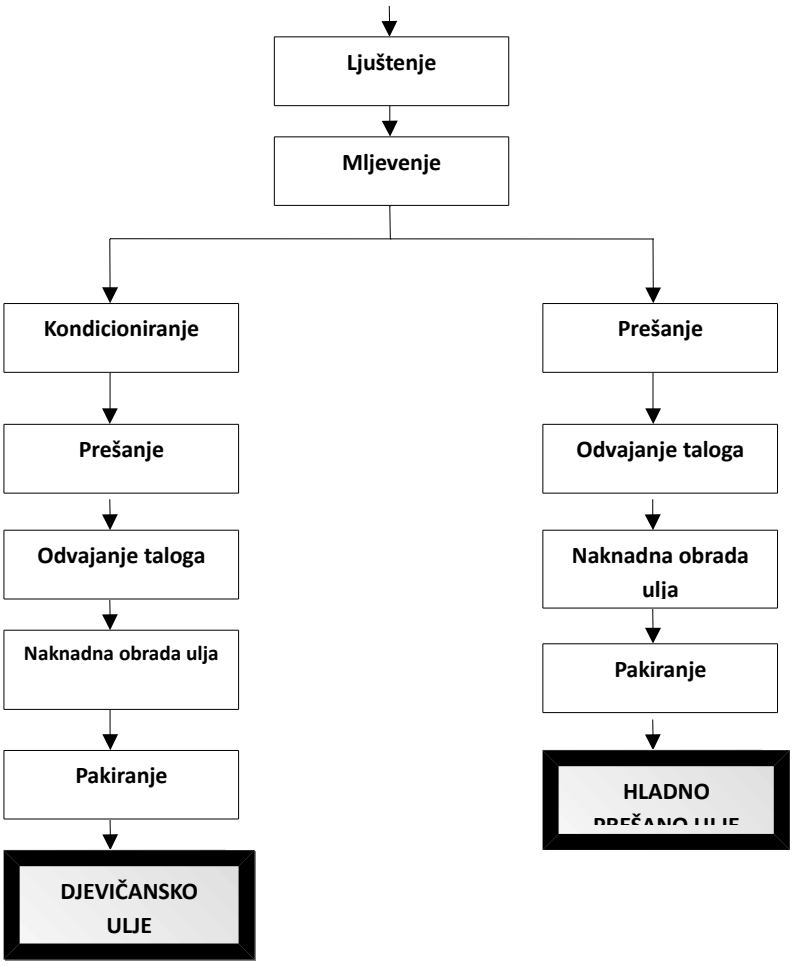
Tijekom skladištenja su neizbježni gubitci (lom zrna – mehaničko porijeklo, disanje – biološko porijeklo, gubitak količine suhe tvari), ali i kvarenja sirovine (primjer: samozagrijavanje, napad kukaca, grinja, glodavaca, ptica ili mikroorganizama). Važno je pravilno skladištiti proizvod, osušiti i provjetriti jer svi gubitci i kvarenja se mogu sprječiti (Rozman i Liška, 2012.).

Proces proizvodnje hladno prešanog ulja

Kako bi se održala potpuna kvaliteta i nutritivna vrijednost, hladno prešana bilja ulja se proizvode postupkom prešanja bez zagrijavanja sirovine. Prije nego ode na proces prešanja, sirovina mora proći kroz

određene faze pripreme. One uključuju proces čišćenja, ljuštenja i usitnjavanja. Postupak pročišćavanja proizvedenog sirovog ulja radi dobivanja hladno prešanog biljnog ulja se obavlja isključivo vodom, taloženjem, filtriranjem i centrifugiranjem. Iako je proces proizvodnje hladno prešanih ulja relativno jednostavan, postoji veliki broj čimbenika koji su od presudne važnosti i mogu utjecati na kvalitetu dobivenog ulja. Tehnološki process proizvodnje jestivih hladno prešanih i nerafiniranih ulja iz sjemenki uljarica i drugih sirovina prikazan je na Slici 7 (Dimić i sur., 2002.). Sirovine za proizvodnju hladno prešanih ulja treba pripremiti tako da se ulje može što lakše izdvojiti i kako bi se postigla što bolja kvaliteta jer u procesu nema rafinacije. Sama priprema sirovine ne mora uvijek sadržavati postupke ljuštenja i mljevenja. Za proizvodnju hladno prešanog bučinog ulja iz golice postupak je izostavljen. Koristi se samo očišćena sirovina koja ide na process prešanja s ili bez postupka mljevenja.





Slika 7. Blok shema procesa proizvodnje djevičanskog i hladno prešanog ulja (Dimić i sur., 2002.)

Čišćenje sjemenki

Na preradu se najčešće doprema sirovina koja sadrži određenu količinu nečistoća. One mogu bit organske ili anorganske. Izdvajanje nečistoća daje bolju senzorsku i kemijsku kvalitetu ulja, a izdvajanjem metala se uklanja mogućnost oštećenja uređaja i drugih predmeta. Princip čišćenja je isti kao i prije skladištenja, jedino što ovaj put ne smije zaostati nikakva nečistoća zbog direktnog utjecaja na kvalitetu ulja (Dimić, 2005.).

Prešanje

Dobivanje ulja prešanjem pripremljenog materijala je proces koji je korišten još od davnina, ali su se tijekom razvoja mijenjali uređaji na kojima se ono izvodilo. Prvo su to bile ručne preše, preše na vijak, preše na klin itd., koje su imale male radne tlakove i zbog toga je iskorištenje sirovine bilo nedovoljno.

Pojavom hidrauličnih preša omogućeno je dobivanje većih radnih tlakova pomoću malih sila, a uvođenjem pužnih preša omogućen je kontinuiran proces izdvajanja sirovog ulja procesom prešanja (Dimić, 2005.).

Hidraulične preše

Hidraulične preše predstavljaju najstarije uređaje u proizvodnji ulja. Prvi takvi uređaji nastali su u 19. stoljeću. Mogu biti otvorenog ili zatvorenog tipa, ali njihova primjena je danas rjeđa. Danas se koriste u proizvodnji maslinovog, bučinog i sezamovog ulja. (Rac, 1964; Dimić, 2005.).

Pužne preše

To su pužni transporteri s promjenjivom zapremninom za materijal te se lako može mijenjati radni tlak duž preše i kompenzirati gubitak tlaka zbog istjecanja ulja. Preša se sastoji od pužnice, koša koji je oko pužnice, uređaja za punjenje i doziranje materijala, uređaja za regulaciju debljine izlaza pogače, zupčanog prijenosnika i kučišta. Pužnica potiskuje materijal iz većegu manji zatvoreni prostor pri čemu se stvara visoki radni tlak koji izaziva slabljenje materijala i dolazi do cijeđenja ulja. Radni tlak u preši regulira se debljinom izlaza pogače, a to se regulira na izlazu iz konusa glave preše. Predpreše imaju stupanj djelovanja 50 – 60% u odnosu na sadržaj ulja, a kod završnog prešanja stupanj djelovanja može doseći 80 – 90% (Rac, 1964; Dimić i Turkulov, 2000.).

Kao posljedica visokog trenja unutar materijala prilikom prešanja, javlja se porast temperature. Trenje može povisiti temperature materijala i do 170 °C što se nikako ne bi smjelo dogoditi jer kod proizvodnje hlado prešanih ulja temperatura sirovog ulja ne bi smjela biti viša od 50 °C (Pravilnik NN 41/12). Kako bi se to postiglo potrebene su pužne preše posebne konstrukcije ili se prešanje može provoditi pri nižem tlaku. Tada je prinos ulja manji, odnosno više je zaostalog ulja u pogači (Bockisch, 1998.).

Odvajanje netopljivih nečistoća

Mehaničke, tj. netopljive nečistoće u svježe prešanom sirovom ulju predstavljaju masna prašina i sitniji ili krupniji dijelovi sjemena koji zajedno s uljem izlaze iz preše. Količina nečistoća u sirovom ulju ovisi od konstrukcije preše, finoće usitnjavanja materijala prije prešanja, tlaku u preši, vrsti sirovine itd. Najjednostavniji način odvajanja nečistoća iz sirovog ulja je proces sedimantacije. Ona se odvija u rezervoarima u kojima sirovo ulje odležava određeno vrijeme pri sobnoj temperaturi. Rezervoari na određenoj visini imaju ventile (ispuste) pomoći kojih se ispušta bistri sloj ulja, a nečistoće se talože na dnu. Nedostaci prirodne sedimentacije su dugo vrijeme provođenja i sporo odvajanje sluznih tvari pa se dobije ulje lošije kvalitete. Iz tih razloga talog ne bi trebao biti u duljem kontaktu s uljem. Odvajanje mehaničkih nečistoća procesom filtriranja je mnogo efikasnije, a sastoji se u propuštanju sirovog prešanog ulja kroz filter na kojem se one zadržavaju. Kao filteri mogu se upotrebljavati filteri s filtracijskom tkaninom od pamuka, lana i drugih tekstilnih vlakana, filter papir, kao filtri u vidu sita izgrađeni od metala. Za grubo filtriranje upotrebljavaju se vibracijska sita i filtracijske centrifuge, a za

finije filter preše, kontinuirani filtri i centrifugalni separatori. Kapacitet filtriranja je proporcionalan filtracijskoj površini filtera i brzini fiiltriranja (Rac, 1964; Dimić, 2005.).

Za dobivanje finalnog ulja bez taloga, odnosno s minimalnom količinom, pogodno je rješenje da se najprije provede sedimentacija, dekantiranje, a zatim fina filtracija. Sadržaj netopljivih nečistoća u hladno prešanim uljima se prema zakonskim propisima dozvoljava u količini od najviše 0,1% (Curaković i sur., 1996; Pravilnik NN 41/12).

Pakiranje biljnih ulja

Hladno prešana i nerafinirana biljna ulja su vrlo nestabilna i osjetljiv prehrambeni proizvod. Ulje pod utjecajem svjetlosti, temperature, kisika i dr. mijenja kvalitetu tijekom njegovog skladištenja. Zbog toga je važan ambalažni materijal u kojem se ono čuva. Ambalaža zajedno s proizvodom čini cjelinu te je proizvod na taj način zaštićen od utjecaja različitih čimbenika. Kvalitetna ambalaža mora:

- onemogućiti interakciju s proizvodom;
- potpuno zaštiti proizvod
- imati poželjna barijerna svojstva na plinove, vodenu paru, svjetlost i otopine;
- imati odgovarajuću termokemijsku otpornost pri preradi i punjenju;
- imati dobra fizikalno – kemijska svojstva;
- lako se otvarati i
- biti pravilno deklariran (Curaković i sur.,1996.).

Pakiranje je tehnološki proces koji obuhvaća: punjenje proizvoda u ambalažu, operacije pripreme, odmjeravanja, podešavanja odnosa komponenata, razlijevanja, zatvaranja, obilježavanja pojedinačnih pakiranja, zbirnog pakiranja, etiketiranja i paletizacije. Kao ambalažni materijal za pakiranje ulja koristi se staklo, polimerni, kombinirani materijali i spremnici od nehrđajućeg čelika. Važno je da ambalaža, osim zaštitne funkcije, ima i oblik i dizajn koji su oku privlačni pa se tako može utjecati na želje potrošača (Dimić, 2005.).

Bučino ulje

Bučino ulje se stoljećima koristilo u istočnoj Europi, Indiji i Americi. Proizvodi se iz sjemenki posebne vrste uljane buče. Koštice su ekološki prihvatljive i kao takve se koriste još u prehrani neprerađene jer su bogat izvor omega masnih kiselina, vitamina i minerala. Bučino ulje je iznimne kvalitete i kao gotov proizvod naročito je bogato vitaminima A, E, C i K. Svježe ulje sadrži više od 60% nezasićenih masnih kiselina od čega su najzastupljenije oko 45% linolna kiseline, 25% oleinska kiselina, 30% palmitinske i stearinske kiseline te je zbog toga bučino ulje lako probavljivo. Iz prikaza u Tablici 1. vidljivo je da bučino ulje odgovara zahtjevima Pravilnika o jestivim uljima i mastima (NN 41/12). Prema tome, iz vrijednosti kiselinskog broja, slobodnih masnih kiselina, saponifikacijskog broja, jodnog broja i peroksidnog broja može se zaključiti da ovo ulje ima dobru kvalitetu. Konzumacija bučinog ulja blagotvorno djeluje na zdravlje čovjeka.

Tablica 1. Kemijske karakteristike bučinog ulja (web 7)

Kiselinski broj	1,6 mg KOH/g ulja
Slobodne masne kiseline (neesterificirane)	0,8 g/100 g ulja
Saponifikacijski broj	185,3 mg KOH/g ulja
Jodni broj	86,7 g I_2/100 g ulja
Peroksidni broj	1,5 mmol O_2/kg ulja

Nerafinirano bučino ulje ima izrazit, bogat, specifičan i jedinstven okus. Koristi se u kulinarstvu kao preljev za salate u kombinaciji s octom, u jelima od povrća, tjestenine, mesa i kao dodatak kolačima. Bučino ulje sadrži esencijalne masne kiseline, lecitin, bjelančevine, salicilnu kiselinu koja sprječava grušanje krvi, silicijevu kiselinu i drugo. Važnost bučinog ulja u prehrani manifestira se ublažavanjem poteškoća u upalnim procesima urinarnog trakta, a posebno prostate i otežanog mokrenja. Bučino ulje se odlikuje raznim pozitivno prihvaćenim svojstvima kao što su:

- karakteristična i ugodna senzorska svojstva (miris i okus);
- visoka biološko – nutritivna vrijednost;
- posebna farmakološka svojstva i
- izuzetno dobra održivost (oksidacijska stabilnost)

Tablica 2. Osnovni kemijski sastav bučine koštice

Komponente	Sjeme (Karlović i Andrić, 1996.)		Sjeme sorte	
	s ljuskom	golica	Olivija (Karlović i sur., 2001.)	Olinka (Vukša, 2003.)
Udio ljuske (%)	15 - 39		24	
Sadržaj ulja u sjemenu (% na SM)	33 - 40	42 - 51	35,3	42,6
Sadržaj ulja u jezgri (% na SM)			47,7	
Sadržaj proteina u sjemenu	26 - 30	30 - 33	37,2	46,33
Kvaliteta ulja u sjemenu				
Kiselinski broj (mg KOH/g)				0,72
Peroksidni broj (mmol/kg)				1,16

Hladno prešano ulje bučine koštice je posebne karakteristične boje. Vizualni dojam boje zavisi od debljine sloja ulja pri promatranju. Crvenkastosmeđa boja bučinog ulja se detektira pri promatranju debljeg sloja dok ulje razliveno u tankom sloju ima izrazito zelenu boju. Fizikalno – kemijska svojstva ulja su prikazana u Tablici 3.

Tablica 3. Fizikalno – kemijska svojstva bučinog ulja

Pokazatelj	(Karleskind, 1996.)	(Dimić, 2000.)	(Vukša i sur., 2003.)
Rel.zaprem.masa (20°C)	-	0,921	0,9251
Index refrakcije	1,472	1,4725	1,465

Viskozitet pri 37,5 (cP)	31,1	-	-
Jodni broj (g/100g)	117	122	103
Saponifikacijski broj (mgKOH/g)	187	195	184

Ulje bučinih koštica pripada grupi ulja visoke biološko nutritivne vrijednosti. Najbitniji sastojci su tokoferoli, steroli, karotenoidi, fosfolipidi, fenolni spojevi i dr. prikazani u Tablici 4. Ovi sastojci imaju veliki metabolički značaj u organizmu, djeluju protuupalno, diuretski, antimikrobno, blokiraju slobodne radikale i sl.

Tablica 4. Nutritivne komponente tri uzorka hladno prešanog i dva uzorka djevičanskog bučinog ulja, golica. Sorta "Olinka" (Novaković, 2009.)

	Hladno prešano ulje			Djevičansko ulje	
	1	2	3	1	2
Neosapunjive tvari (g/kg)	6,72	6,15	5,38	7,63	7,91
Ukupni fosfolipidi (mg/kg)	45,75	34,25	44,28	2932,89	1527,1
Ukupni tokoferoli (mg/kg)	883,45	831,83	927,68	1236,27	1002,89
Ukupna fenolna jedinjenja (mg/kg)	9,45	10,64	12,24	24,22	21,83
Ukupni karotenoidi (mg/kg)	7,85	8,7	7,43	15,35	14,19

Iz prikaza Tablice 5. vidljivo je da se bučino ulje uglavnom sastoji od nezasićenih masnih kiselina.

Tablica 5. Sastav masnih kiselina bučinog ulja (% m/m)

Masna kiselina	(Karlović i sur., 2001.)	(Vukša i sur., 2003.)	Bockisch, 1998.)	Vujasinović i sur., 2010.)	Neđeral Nakić i sur., 2006)
C (14:0)	0,11	-	-	-	0,1
C (16:0)	11,86	12,2	16	14,15	12,01
C (18:0)	7,3	-	5	7,59	5,25
C (20:0)	0,56	-	-	-	0,32

C (22:0)	0,18	-	-	0,11	0,08
Ukupno zasićene	20,01	-	-	21,85	17,76
C (16:1)	0,11	-	-	-	0,13
C(18:1)	40,55	19,2	24	34,97	35,12
C(20:1)	0,18	-	-	-	0,09
Ukupno mononezasićene	40,84	-	-	34,97	35,34
C(18:2)	38,61	62,7	54	42,97	46,58
C(18:3)	0,18	0,7	0,5	0,1	0,25
Ukupno polinezasićene	38,79	63,4	-	43,07	46,83

Koštica kao i bučino ulje sadrži eruka kiselinu, a relativan udio oleinske kiseline uvijek je u negativnoj korelaciji s udjelom linolne kiseline. Zbog toga buče koje se beru u kasnu jesen, kada su temperature niže, sadrže više linolne, a manje oleinske kiseline (Fruhwirth i Hermetter, 2009.). Visok sadržaj linolne kiseline je važna nutritivna karakteristika ulja bučine koštice. Linolna kiselina je esencijalna masna kiselina za ljudski organizam, potrebna za formiranje staničnih membrane, vitamina D i razlitčitih hormona (Dimić, 2005.).

U Tablici 6. prikazani su sastav i sadržaj neosapunjive tvari u bučinom ulju. Zbog specifičnog sastava tokoferola i drugih sastojaka, ulje ima dobru održivost, a posjedovanjem nutritivne kvalitete pripada skupini ekskluzivnih i skupih jestivih ulja.

Tablica 6. Sadržaj i sastav neosapunjivih tvari u bučinom ulju

Neosapunjive tvari	(Karleskind, 1996.)	(Karlović, 2001.)
Sadržaj neosapunjivih tvari (g/kg)	12	-
Sadržaj ukupnih sterola (mg/kg)	3600	-
Sastav sterola: (% od ukupnih sterola)		-
Spinaestrol	33,2	-
Stigmasestriene-ol	22,4	-
Stigmastadien 7-25-ol	19,5	-
Stigmastadien 7-24-ol	20,01	-
Triterpen alkoholi (mg/kg)	1660	-
Sadržaj ukupnih tokoferola (mg/kg)	840	766
Sastav tokoferola: (% od ukupnih tokoferola)		
α – tokoferol	7,3	10,4
ß – tokoferol	89,3	88,8
δ – tokoferol	3,2	0,8

Pogača koja zaostaje nakon prešanja je bogata kvalitetnim proteinima, po sastavu slična proteinima sunckokreta. Najčešće se koristi kao stočna hrana, a određenu primjenu ima i u prehrambenoj industriji (konditorska industrija, mliječna industrija i sl.) (Leder i Molnar, 1993.).

Postupak proizvodnje bučinog ulja

Sakupljanje buče i odvajanje koštica buče od plašta i mezokarpa provodi se posebnm strojevima. Koštica buče sakuplja se u najkraćem roku (6 sati), pere se i stavlja u režim sušenja toplim zrakom. Ljepljiva sluz i zaostale primjese otklanjaju se pranjem, primjese bi poslije otežavale i time poskupljvale proces sušenja. Proces sušenja ima važnu ulogu za kakvoću koštica. Neprimjerenim procesom sušenja koštica za samo nekoliko sati može se značajno narušiti kakvoća osušenih koštica. Ne preporučuje se proces sušenja koštica golice (bez ljuske) tijekom kojeg se one zagrijavaju na više od 55 °C. Ljuska djeluje kao termoizolator pa se kod sušenja koštica s ljuskom temperatura koštica tijekom procesa sušenja može postići veće vrijednosti. Za sušenje vlažnih bučnih koštica koriste se indirektne sušare. Postupak sušenja traje sve dok se ne postigne ravnotežna vlažnost u košticama koja iznosi 6 do 8 %. Zaostale dijelove osušene pulpe i drugih biljnih ostataka, ponekad i kamenčića, od koštice treba izdvojiti primjenom kombiniranih strojeva (pročistača) koji rade na načelu prosijavanja i aspiracije. Odvajanje ljuske kod običnih koštica nužno je prije usitnjavanja jer ljuska (najvećim dijelom celuloza) poslije otežava postupak prešanja ulja. Također bi i dijelovi mogli zagorjeti tijekom prženja te ulju dati loš okus. Za odvajanje ljuske najčešće se koriste posebni uređaji – ljuštillice. Osušene i čiste koštice mogu se uspješno uskladištiti i čuvati do 12 mjeseci sve do trenutka prerade u bučino ulje. Usitnjavanje se najčešće provodi pomoću nazubljenih valjaka. Poželjno je imati dva ili više serijski spojenih parova valjaka zbog ujednačenog usitnjavanja koštice. Kako bi se izbjeglo zagrijavanje i ljepljenje usitnjene mase, usitnjavanje se može provesti i kamenim žrvnjem, ali uz manju obodnu brzinu. Usitnjavanje se ne preporučuje na mlinu čekićaru zbog velike količine ulja kod koštice golice (42 do 52%). Prešanje koštica buče provodi se u pogonu uljare jednim postupkom na temperaturi 130 °C i drugim postupkom tzv. hladnim prešanjem na temperaturi do 60 °C dovođenjem usitnjenih koštica u prešu. Postupak dobivanja bučinog ulja u oba postupka se odvija bez dodavanja drugih ulja i kemikalija, a dobiveni proizvodi se nazivaju nerafinirano bučino i hladno prešano bučino ulje. Bučina ulja dobivena na ovaj način su visoke kvalitete, s visokim postotkom vitamina A, E i K, tamnozeleno – smeđe boje, s crvenom fluorescencijom čiji su nosioci spojevi iz grupe karotenoida i klorofila. Od bučinih koštica može se dobiti i prvoklasno rafinirano ulje, ali se to u praksi ne provodi jer se gubi specifična aroma i boja zbog kojih je ulje toliko cijenjeno (Neđeral Nakić i sur., 2006.). Bučino ulje ima izrazit, bogat, specifičan i jedinstven okus. Zbog svoje boje zanimljiv je i za kreiranje vizualnih efekata prilikom ukrašavanja jela. Konzumiranje bučinog ulja preporučuje se prvenstveno kao salatno ulje ili kao terapeutski jedna velika žica dnevno.

2.4. Vrste kvarenja ulja i masti

Biljna ulja i masti vrlo brzo podliježu nepoželjnim promjenama: kemijskim reakcijama, enzimskim i mikrobiološkim procesima te zbog toga imaju ograničenu trajnost. Zbog svih ovih promjena dolazi do kvarenja ulja. Kvarenje ulja rezultat je složenih kemijskih i biokemijskih procesa uvjetovanih raznim čimbenicima. Posljedice se očituju u nastajanju spojeva (hlapljivih spojeva) koji daju neugodan miris i okus te ulja postaju neupotrebljiva za prehranu. Kako će se odvijati proces kvarenja ovisi o vrsti i kvaliteti ulja i uvjetima čuvanja. Kvarenjem dolazi i do promjene prehrambene vrijednosti ulja, gubi se jedan dio biološki aktivni tvari kao što su esencijalne masne kiseline, provitamini, vitamin i drugi sastojci, a nastaju i štetne tvari poput perkosida i polimera. Veoma je važno sprječiti kvarenje ulja i masti već od trenutka

ubiranja i skladištenja sjemena, proizvodnje ulja i upotrebe. Procese kvarenja ulja i masti prema utjecaju koji uzrokuje kvarenje dijelimo na:

- enzimske i mikrobiološke i
- kemijske (Oštrić – Matijašević i Turkulov, 1980.).

2.4.1. Enzimski i mikrobiološki procesi

Za ovu vrstu kvarenja neophodna je prisutnost enzima ili mikroorganizama, odgovarajuća sredina i uvjeti za njihov razvoj (voda, pH i dr.). Procesi koje uzrokuju enzimi su karakteristični za ulja i masti u sirovinama. Disanjem sjemena se oslobađa toplina što povećava temperaturu, a time i aktivnost autohtonih enzima pa je stoga važno voditi računa o uvjetima skladištenja sjemena i plodova uljarica (Rade u sur., 2001.). Procesi koji uzrokuju mikroorganizmi su značajni za neka ulja i masti te za proizvode koji sadrže dosta ulja i masti. Ovi procesi se dijele na hidrolitičku razgradnju i β – ketooksidaciju.

Hidrolitička razgradnja - djelovanjem lipolitičkih enzima (lipaza) uz prisutnost vode i temperature dolazi do reakcije hidrolize triacilglicerola (triglicerida) zbog cijepanja esterske veze što rezultira nastajanjem slobodnih masnih kiselina. Posljedica je povećanje kiselosti ulja i nastajanje di-, monoglicerida pa i glicerola. Pri temperaturama višim od 80 °C i nižim od -20 °C dolazi do inaktivacije enzima pa je zaustavljen proces hidrolitičke razgradnje ulja (Rade i sur., 2001.). Stupanj nastalih hidrolitičkih promjena prati se određivanjem udjela slobodnih masnih kiselina. U jestivim uljima (rafiniranim) može biti slobodnih masnih kiselina do 0,3% izraženih kao % oleinske kiseline (Pravilnik NN 41/12).

β – ketooksidacija – kod β-ketooksidacije mikroorganizmi (bakterije: Bacillus mesentericus i Bacillus subtilis; plijesni: Aspergillus i Penicillium), u prisustvu kisika iz zraka, napadaju zasićene masne kiseline, točnije metilensku skupinu u β-položaju prema karboksilnoj skupini. Kao posljedica ovakvog djelovanja mikroorganizama je stvaranje β-keto kiselina kao primarnih produkata i metil ketona kao sekundarnih produkata reakcije. Biljna ulja kod kojih je došlo do β- ketooksidacije imaju izrazito naglašen neugodan miris i okus poznat kao užeglost. Kod ove vrste kvarenja masti i ulja karakteristično je da prevladava u mastima u čijem su sastavu zastupljene zasićene masne kiseline srednjeg i kraćeg lanca. Djelovanjem nekih vrsta mikroorganizama moguće je stvaranje pigmenata (žuti, crveni, plavo-zeleni) koji dovode do obojenja masti.

2.4.2. Kemijski procesi

Kemijski procesi koji uzrokuju kvarenje ulja i masti su:

- autooksidacija;
- termooksidacijske promjene i
- reverzija.

Autooksidacija – nezasićene masne kiseline koje se nalaze u svim prirodnim uljima i mastima u različitim količinama, vežu kisik iz zraka na dvostruke veze što dovodi do njihove oksidacije, odnosno autooksidacije jer nastali produkti katalitički pospješuju daljnji tijek oksidacije. To je jedan od najčešćih oblika kvarenja ulja i masti (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980; Rade i sur., 2001.).

Termooksidacijske promjene ulja i masti – zagrijavanjem ulja pri visokim temperaturama (većim od 150 °C), uz prisutnost vodene pare i zraka dolazi do složenih kemijskih reakcija. Nakon određenog vremena zagrijavanja ulja na povišenim temperaturama u uljima, osim oksidacijskih produkata (hidroperoksida i njihovih razgradnih produkata), dolazi i do nastanka produkata termooksidacije: cikličke masne kiseline, dimeri i polimeri masnih kiselina i triacilglicerola, oksipolimeri i drugi hlapljivi i nehlapljivi spojevi (Volmut, 2010.; Patterson, 1989.). Do sada ih je identificirano preko 400.

Kako će se odvijati termooksidacijske promjene ovisi o vrsti ulja, temperaturi i vremenu trajanja zagrijavanja. Neke studije pokazuju da veliki stupanj oksidacije i zagrijavanje ulja mogu imati štetno djelovanje na zdravlje ljudi zbog mogućnosti nastajanja toksičnih tvari (kancerogena svojstva) (Mandić, 2005.).
Reverzija – je pojava karakteristična za neka ulja kod kojih se poslije kraćeg vremena čuvanja javlja neugodan miris i okus na sirovinu, ili ribu, i postaje jako izražen kada se ulje zagrijava (Rac, 1964.; Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980; Swern, 1972.). Za usporavanje reverzije primjenjuje se djelomična hidrogenacija ulja (zbog uklanjanja linolenske kiseline) ili dodatka aditiva koji će povećati održivost ulja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

2.5. Stabilizacija ulja

Autooksidacija je vrsta kvarenja ulja, u praksi često nazivana i užeglost. Do oksidacije dolazi djelovanjem kisika iz zraka na (=) veze u lancu nezasićene masne kiseline. Hoće li se autooksidacija razvijati brže ili sporije ovisi o sastavu ulja, uvjetima čuvanja i o prisutnosti sastojaka koji ubrzavaju ili usporavaju oksidaciju. Autooksidacija je lančana reakcija koja se odvija u tri faze (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.; Rade i sur., 2001.; Koprivnjak, 2006.).

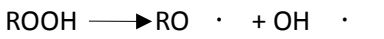
1. Početak reakcije – indukcija



2. Tijek reakcije – propagacija









$OH \cdot + RH \rightarrow R \cdot + H_2O$

$RO \cdot + RH \rightarrow R \cdot + ROH$

3. Završetak reakcije – terminacija

$R \cdot + R \rightarrow R\text{-}R$

$R \cdot + ROO \cdot \rightarrow ROOR$

$ROO \cdot + ROO \rightarrow ROOR + O_2$

RH – masne kiseline
R ·, RO · - slobdni radikali
ROO · - radikal peroksida
ROOH – hidroperoksid
HOO · - radikal vodikovog peroksida
R-R, ROOR – polimeri

Hidroperoksidi su primarni produkti autooksidacije, a sekundarni produkti nastaju razgradnjom hidroperoksida, a to su aldehidi, ketoni, alkoholi, kiseline i drugi spojevi. Sekundarni produkti oksidacije daju ulju neugodan, užegnut miris i okus, iako mogu biti u vrlo malim količinama. Mnogi sekundarni spojevi su vrlo reaktivni i mogu pokrenuti lančanu reakciju oksidacije *in vivo* (Shahidi, 1997.). Oni mogu pridonijeti nastajanju karcinoma, arterokleroze, srčaniih i alergo bolesti (Simic i Karel, 1980.).

Višestruko zasićene komponente ulja oksidiraju se puno brže nego mononezasićene ili zasićene komponente. Polinezasićene masne kiseline smatraju se ključnim komponentama u procesu autooksidacije (Swern, 1972.).

Oksidacijom ulja se gube esencijalne masne kiseline koje se, kao nezasićene s dvije i više dvostrukih veza, najbrže oksidiraju. Dolazi i do oksidacije nekih vitamina i provitamina, a produkti oksidacije djeluju toksično pa je važno sprječiti kvarenje ulja tijekom proizvodnje, skladištenja i upotrebe. Zbog ovih ranije spomenutih razloga, veća oksidacijska stabilnost lipida je važna za zdravlje ljudi i također je ekonomski značajna (Yanishlieva i Marinova, 2001.).

2.5.1. Antioksidansi

Antioksidansi su reducirajuće tvari koje, prisutne u malim koncentracijama, sprječavaju proces oksidacijskog kvarenja i produžuju održivost ulja. Odnosno, to su spojevi koji usporavaju proces autooksidacije ulja i masti. Njihova primjena počinje za vrijeme 2. svjetskog rata kako bi se sačuvale veće količine mast i ulja pod nepovoljnim uvjetima. Antioksidansi se primjenjuju u mnogim proizvodima osim kod jestivih ulja i masti, i to u eteričnim uljima, kozmetičkim i farmaceutskim proizvodima. Danas je

poznat veći broj antioksidanasa, sintetskih i prirodnih, koji se koriste kao inhibitori autooksidacije ulja, tj. primjenjuje se za produženje oksidacijske stabilnosti biljnih ulja (Yanishlieva i Marinova, 2001.; Merrill i sur., 2008).

Mehanizam djelovanja

Antioksidans sprječava oksidaciju ulja kroz dvije reakcije (Koprivnjak, 2006.):

1. reakcija – inaktivacija slobodnih radikala

Antioksidans daje vodik koji se veže na slobodni radikal peroksida (ROO ·) ili radikal masne kiseline (R ·):

AH + ROO · ⟶ A · + ROOH ili AH + R· ⟶ RH + A ·

2. reakcija – hvatanje slobodnih radikala

Slobodni radikal antioksidansa (A ·) veže se na slobodni radikal (R ·) ili (ROO ·):

A · + ROO· ⟶ ROOA ili A· ⟶ + R · RA

Antioksidans veže slobodne radikale i tako usporava proces autooksidacije biljnih ulja.

Važno je da se antioksidansi dodaju ulju niskog peroksidnog broja (<1) jer će samo tada sprječiti oksidaciju. Dodatkom antioksidansa u ulje u kojem je oksidacija već počela ne dolazi do sprječavanja procesa oksidacije jer su već stvoreni hidroperoksidi koji djeluju kao katalizatori autookisdacije. Antioksidans djeluje toliko dugo dok se ne potroši. Koliko će on djelovati ovisi o vrsti antioksidansa, koncentraciji u kojoj je dodan, vrsti ulja i uvjetim čuvanja. Antioksidacijsko djelovanje nekog antioksidansa može se izraziti pomoću stabilizacijskog (zaštitnog) faktora (PF) (eng. *protection factors*) koji pokazuje koliko se puta poveća održivost nekog ulja dodatkom antioksidansa (Bandoniene i sur., 2000.).

Zaštitni faktor : $PF=IP_X/IP_K$

IP_X – indukcijski period uzorka ulja s dodatkom antioksidansa (h)

IP_K – indukcijski period uzorka ulja bez dodatka antioksidansa (h)

Vrijeme indukcije ili indukcijski period (P) je broj sati potreban da ulje postigne peroksidni broj 5 mmol O_2/kg. Smatra se da se povećanjem koncentracije dodanog antioksidansa povećava i oksidacijska stabilnost ulja, no kod nekih antioksidanasa nije tako jer oni u većoj količini djeluju u suprotno, kao prooksidansi te ubrzavaju oksidacijsko kvarenje ulja.

Vrste antioksidanasa

Danas je poznat veliki broj prirodnih i sintetskih antioksidanasa, ali ne koriste se svi za stabilizaciju jestivih ulja i masti. U Tablici 7. prikazani su antioksidansi koji se obično upotrebljavaju u hrani.

Tablica 7. Primarni antioksidansi koji se koriste u hrani (Shahidi, 2005.)

Prirodni	**Sintetski**
Karotenoidi	Butil hidroksianisol (BHA)
Flavonoidi	Butil hidroksitoluen (BHT)
Fenolne kiseline	Etoksiqiun (EQ)
Tokoferoli i tokotrienoli	Propil galat (PG)
	Tercijarni butilhidrokinon (TBHQ)

Kod antioksidanasa dolazi i do sinergizma. To je kooperativni učinak više antioksidanasa ili antioksidanasa s drugim tvarima kako bi se povećali antioksidacijski aktivitet nego što je aktivitet pojedinačnih komponenti kada se koriste odvojeno. Potvrđena su dva tipa sinergizma, jedan obuhavaća samo primarne antioksidanse i drugi koji je složen od kombinacije primarnih antioksidansa sa metalhelatorima i čistačima peroksida (sinergisti ili sekundarni antioksidansi). Askorbinska kiselina zajedno s α-tokoferolom pokazuje dobar sinergizam, a jak sinergistički aktivitet pokazuje mješavina prirodnog tokoferola i limunske kiseline koja s metalima stvara helate (Shahidi, 2005).

a) Sintetski antioksidansi

Sintetski (umjetni) antioksidansi se koriste za stabilizaciju masti, ulja i hrane koja sadrži lipide. Dobiveni su kemijskim putem i nisu prirodan sastojak hrane – pripadaju grupi aditiva. Po svom kemijskom sastavu antioksidansi su uglavnom aromatski spojevi fenolnog tipa. Mnoge tvari su aktivne kao antioksidansi, no samo nekoliko se može upotrebljavati u hrani zbog stroge regulative iz sigurnosti hrane. U nekim zemljama pojedini antioksidans može biti dozvoljen, dok je u drugim zabranjen. Količina antioksidansa koja se može dodati uljima, mastima i hrani u većini zemalja je regulirana zakonom. U Hrvatskoj je upotreba antioksidansa i aditiva regulirana Pravilnikom o prehrambenim aditivima (NN 81/08).
Sintetski antioksidans koji su našli primjenu tijekom proizvodnje i prerade ulja i masti su: alkil ester galne kiseline, npr. propil galat (PG), oktil galat, dodecil galat, butilhidroksitoluen (BHT), butilhidroksianisol (BHA). Na tržištu je prisutan niz već gotovih mješavina antioksidanasa namijenjenih za upotrebu u industriji jestivih ulja i mast i njihovih prerađevina jer je za bolju održivost ulja poželjno dodati smjesu antioksidanasa (Shahidi, 2005.).

b) Prirodni antioksidansi

U posljednje vrijeme, razvojem svijesti i sve većom željom i potrebom potrošača za zdravijom hranom, sve više potrošača pokazuje zanimanje za novim proizvodima obogaćenim prirodnim antioksidansima (Berra i sur., 2006.).

Prirodnih antioksidanasa ima među aminokiselinama i dipeptidima, hidrolizatima proteina, proteinima topljivim u vodi, fosfolipidima, anorganskim solima, tokoferolima i njihovim derivatima, karotenoidima i velikim brojem fenolnih spojeva jesitivih i nejestivih dijelova biljaka (Subhashine Wijerante i sur., 2006.).

Orašasti plodovi su jedni od najvažnijih izvora prirodnih antioksidanasa, poznati su da posjeduju svojstva koja pomažu zdravlju (Andreasen i sur., 2001.). Od prirodnih antioksidanasa koji se nalaze u biljnim uljima najpoznatiji su tokoferoli. Mnoge biljke sadrže komponente koje imaju antioksdacijsko djelovanje. Ekstrakti iz prirodnog biljnog materijala (voća, povrća, aromatskog i začinskog bilja) bogat su izvor tokoferola, vitamina C, karotenoida i flavonoida. Oni daju doprinos uspješnijem povećanju održivosti ulja te razvoju zdravije prehrane (Ahn i sur., 2008.; Erkan i sur., 2008.).

Ekstrakt zelenog čaja posjeduje antioksidacijsku aktivnost u biljnim uljima i životinjskim mastima. Glavni antioksidacijski sastojci u ekstraktu zelenog čaja su: (+) katehin, (+) galokatehin, (-) epikatehin galat, (-) epigalokatehin i (-) epigalokatehin galat. Antioksidacijska aktivnost ekstrakta zelenog čaja se ponaša različito u različitim lipidnim sistemima (Frankel i sur., 1997.).
Začini koji imaju antioksidacijska svojstva su: ružmarin, kadulja, oregano, timijan i dr. Začini poput kadulje i ružmarina pokazuju visoka antioksidacijska svojstva zbog prisustva fenolne grupe spojeva (Pokorny i sur., 1997.).

Tokoferoli

Najpoznatiji prirodni antioksidansi u biljnim uljima su tokoferoli. Dolaze kao neosapunjivi sastojci skoro u svim prirodnim uljima i mastima, ali znatno više u onima biljnog porijekla. Po kemijskom sastavu su visoko molekularni ciklički alkoholi, metil derivati alkohola tokola. Poznato je osam tokoferola, a najvažniji su α-tokoferol, β-tokoferol, γ-tokoferol i δ-tokoferol. Oni se razlikuju po svom biološkom i antioksidacijskom djelovanju. Najbolje vitaminsko djelovanje ima α-tokoferol koji je i dobio naziv vitamin E. Utjecajem temperature i UV svjetlosti dolazi do degradacije α-tokoferola (Sabilov i sur., 2009.).

Antioksidacijsko djelovanje najviše pokazuje γ-tokoferol i δ-tokoferol. Ulja koja sadrže više γ-tokferola i δ-tokferola imaju veću održivost. Takvo je ulje kukurznih klica koje je veoma održivo (Gudstone, 2008.).

α-tokoferol je antioksidans *in vivo* – štiti nezasićene masne kiseline u organizmu od procesa oksidacije, sprječava nastajanje slobodnih radikala. Koncentrati tokoferola dobivaju se iz prirodnih ulja, a dodani u većoj količini u biljno ulje djeluju kao prooksidansi. Mehanizam djelovanja tokoferola i fenolnih spojeva (ekstrakt ružmarina, maslinovo ulje) ostvaruje se tako da antioksidans (AH) predaje atom vodika slobodnim radikalima (R ·) pri čemu ovi postaju stabilne molekule (RH), a sam inaktivator postaje radikal vrlo niske reaktivnosti (A ·). Takav mehanizam je efikasan u zaustavljanju procesa oksidacije samo u fazi indukcije, tj. kod malih koncentracija hidroperoksida (primarnih produkata oksidacije ulja) (Warner, 2005.).

Bučino ulje ima najbolju oksidacijsku stabilnost s profilom tokoferola 470 ppm γ, 110 ppm δ i 300 ppm α, a znači da ulje može biti oksidacijski stabilno i još dobar izvor vitamina E (α-tokoferola) (Warner i sur., 2008.).

Lecitin

Lecitin je prvi prirodni spoj koji je predložen kao antioksidans. Trgovački naziv "lecitin" je smjesa različitih fosfolipida, a u biljnom lecitinu to su: fosfatidilkolin, fosfatidiletanolamin i fosfatidilinozitol. Prilikom proizvodnje ulja bilo prešanjem ili ekstrakcijom s organskim otapalima zajedno s uljem iz sjemena izlaze i fosfolipidi (fosfatidi) koji se uklanjaju iz sirovog ulja postupkom degumiranja. Fosfolipidi se moraju ukloniti iz sirovog ulja prije rafinacije jer povećavaju gubitke i otežavaju proces rafinacije. Veći sadržaj fosfolipida u sirovim uljima jedan je od razloga veće stabilnosti sirovih ulja od rafiniranih. Češće se za lecetin navodi njegovo djelovanje kao sinergist s drugim antioksidansima. Najbolja kombinacija lecitina je se s askorbil palmitatom i tokoferolom (Rade i sur., 2001.).

Začinsko bilje – ružmarin

Začinsko bilje sadrži određene spojeve koji imaju antioksidacijsko djelovanje, stoga su prirodni antioksidansi i ekstrakti iz začinskih biljaka. Najčešće se koriste začinske biljke iz porodice *Lamiaceae* – i to ekstrakt ružmarina i kadulje. Oni imaju izrazito antioksidacijsko djelovanje, a zadržavaju ga i pri visokim temperaturama (98 – 194 °C). Ružmarin se najviše primjenjuje od prirodnih antioksidansa, listići ružmarina sadrže 0,5-3% eteričnog ulja. Antioksidansi ekstrakta ružmarina su fenolni diterpenoidi: karnosol, karnosolna kiselina, rosmanol, epirosmanol, rosmadial, metil-karnosat, flavonoidi genkvanin i cirsimaritin (Škevin, 2003.).

Najznačajniji su karnosolna kiselina, karnosol i ružmarinska kiselina. Od svih navedenih spojeva fenolnih diterpenoida dominantna frakcija ekstrakta ružamarina je karnoslona kiselina (White i sur., 1986.).

Istraživana je antioksidacijska aktivnost čiste karnosolne kiseline s antiokisdansima BHT i TBHQ te je utvrđeno da karnosolna kiselina ima nekoliko puta veću antioksidacijsku aktivnost od BHT i BHA, ali manju od TBHQ (Richhmeimer i sur., 1996.).

Ekstrakt ružmarina koji je sadržavao antioksidacijske komponente karnosolne kiseline (36,33%) i karnosola (4,79%) pokazao je najbolju antioksidacijsku aktivnost u odnosu na α-tokoferol, askorbilpalmitat i limunsku kiselinu. Istraživan je i sinergistički efekt askorbilpalmitata, limunske kiseline i α-tokoferola na ekstrakt ružmarina gdje, u kombinaciji s prva dva, ružmarin pokazuje povećanje antioksidacijskog efekta, a u kombinaciji s limunskom kiselinom dolazi do negativnog sinergističkog učinka (Hraš i sur., 2000.).

Steroli

Izvori sterola i njihovih derivata, koji imaju antioksidacijsko djelovanje, potječu od kukuruznih vlakana (Wang i sur., 2002), zobi (White i Armstrong, 1986.) i rižinih mekinja (Wang i sur., 2002.). Ti sastojci se dobivaju od neosapunjive frakcije koja je uklonjena iz ulja za vrijeme rafinacije. Alkoholi triterpeni i ugljikovodici ili steroli iz zobi, riže i kukuruznih vlakana imaju snažan antioksidacijski utjecaj na ulje za prženjje i kao rezultat pokazivali su antipolimerizacijski efekt (Shahidi, 2005.). Ulje od rižinih mekinja pokazuje vrlo dobru antioksidacijsku i antipolimerizacijsku aktivnost (Wang i sur., 2002.).

2.5.2. Sinergisti

Sinergisti su kemijski spojevi koji nemaju antioksidacijsko djelovanje, ali, dodani uz neki antioksidans, produžuju njegovo djelovanje. U ulje je potrebno dodati uz antioksidans i spojeve koji djeluju kao sinergisti. Uz antioksidans, obično se dodaje 0,005 do 0,02% sinergista. Najviše se koriste uz antiokisdanse poput: limunske, askorbinske i octene kiseline, monoizopropil citrat, askorbil palmitat i lecitin. Svaki sinergist ne odgovara svakom antioksidansu. Sinergisti imaju tri načina djelovanja:

1. Vežu ione metala, inaktiviraju ih i sprječavaju njihovo prooksidacijsko djelovanje;

2. Daju vodikov atom antioksidansu te ga regeneriraju i produžuju vrijeme njegovog trajanja i

3. Sprječavaju djelovanje antiokisdansa na razgradnju peroksida – sinergisti se vežu s radikalima antioksidansa i time zaustavljaju njegov utjecaj na razgradnju peroksida. Oni se u ulje obično dodaju na kraju procesa dezodorizacije. Sinergisti se još nazivaju sekundarni antioksidansi jer ne prevode izravno slobodne radikale u stabilne molekule, već posredno pridonose usporavanju oksidacijskog procesa kvarenja ulja (Koprivnjak, 2006.).

Prooksidansi

Čimbenici koji ubrzavaju proces autooksidacije ulja su prooksidansi. Autooksidacija se ne može sprječiti, no isključenjem djelovanja pojedinih čimbenika, može se usporiti i time produljiti oksidacijska stabilnost ulja i masti. Važni prooksidansu su:

- temperatura;
- svjetlost;
- tragovi metala i
- neki pigmenti.

Slobodne masne kiseline također mogu biti prooksidansi, one to čine s karboksilnom skupinom koja ubrzava razlaganje hidroperoksida (Miyashita i Takagi, 1986.).

Temperatura – porastom temperature, autookisadcija se ubrzava, a sniženjem temperature usporava. Oksidacijsko kvarenje se ne može u potpunosti sprječiti. Skladištenjem na niskim temperaturama, nižim od -20 °C, proces autooksidacije se odvija polagano. Povišena temperatura ubrzava djelovanje kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline i razgradnju hidroperoksida, to je izraženo najviše kod biljnih ulja s visokim udjelom polinezasićenih masnih kiselina (npr. sojino ulje). Porastom temperature proces autooksidacije se naglo ubrzava, tako se pri temperaturi oko 100 °C autooksidacija znatno ubrzava, ovisno o raspoloživom kisiku.

Svjetlost – ubrzava oksidaciju ulja bez obzira na valnu duljinu. Kraće valne duljine svjetlosti (manje od 300 nm) više ubrzavaju oksidaciju ulja jer pospješuju i autooksidaciju i razgradnju hidroperoksida. Za održivost biljnih ulja je važan utjecaj vidljivog dijela spektra koji ubrzava autooksidaciju, ali manje nego svjetlost kraćih valnih duljina. Spremnici za ulje trebaju imati inertnu unutarnju površinu koja bi štitila ulje kroz duži vremenski period skladištenja.

Tragovi metala – ioni metala koji se nalaze u ulju u vrlo malim količinama (ppm = mg/kg) su izraziti prooksidansi. Dovoljno je 0,1 ppm Cu ili 1 ppm Fe da se smanji održivost ulja za više od pola vremena trajanja. Tragovi metala su prooksidansi samo u slučaju kad su već prisutni hidroperoksidi. Djelovanjem metala na hidroperokside dolazi do oksidacije iona metala te stvaranja slobodnoh radikala. Slobodni radikali nastavljaju lančanu reakciju oksidacije ulja. Svi metali nemaju isto prooksidacijsko djelovanje. Intenzitet djelovanja je u nizu metala slijedieći: Cu > Mn > Fe > Cr > Ni > Zn > Al. Ulja i masti s većim udjelom slobonih masnih kiselina lakše otapaju metale nebo neutralna ulja.
Pigmenti – prooksidacijsko djelovanje imaju klorofil i hem-spojevi. Klorofil djeluje kao prooksidans sam uz djelovanje svjetlosti. Hem-spojevi su sastavni dio nekih proizvoda (koncentrati juha, proizvodi od mesa) te se kod proizvodnje ovih proizvoda moraju korisiti svježa ulja.

2.6. Oksidacijska stabilnost ili održivost ulja

Oksidacijska stabilnost ili održivost ulja i masti je vrijeme kroz koje se oni mogu sačuvati od autooksidacije, a što je izuzetno važno za skladištenje ovih proizvoda. Kako bi se unaprijed utvrdio vremenski period u kojem neće doći do značajnih promjena kvalitete ulja, važno je znati kolika je održivost nekog ulja. Metode koje se upotrebljavaju za određivanje održivosti ulja zasnivaju se na namjerno izazvanoj ubrzanoj oksidaciji ulja utjecajem temperature i zraka. Starije metode se baziraju na termostatiranju ulja na određenim temperaturama te u određivanju peroksidnog broja. Kao održivost ulja se uzima vrijeme (u satima) potrebno da uzorak dostigne određenu vrijednost peroksidnog broja (Pbr). Metode za određivanje održivosti ulja i masti prikazane su u Tablici 9.

Tablica 9. Analitičke metode za određivanje održivosti ulja i masti (Dimić i Turkulov, 2000.)

Analitičke metode	**Ispitivani parametri**
Oven test	Peroksidi, promjene senzorskih svojstava (miris i okus)
AOM test (Active Oxygen Method) ili Swift test	Peroksidi
Rancimat test	Niže molekularne kiseline, provodljivost
Metoda apsorpcije kisika	Apsorbirani kisik
Test na bazi fluorescentnog svjetla	Peroksidi, senzorske promjene

Najveću primjenu u praksi imaju: Oven test, Swift test i Rancimat test.

Oven test

Oven test (Schaal Oven test) je jedan od najstarijih i najjednostavnijih testova za ispitivanje održivosti ulja. Uzorci ulja se zagriju u termostatu (ili sušioniku) na temperaturi 60 ili 63 °C. Pri tome se prati porast

peroksidnog broja ili senzorske promjene u određenim vremenskim razmacima. Rezultati Oven testa se prikazuju kao:

- vrijednosti peroksidnog broja nakon određenog vremena držanja uzorka (u danima) pri temperaturi od 63 °C (jestiva ulja se obično drže 4 dana pri toj temperaturi);

- broj dana za koji se postiže određena, unaprijed utvrđena, vrijednost peroksidnog broja i

- vrijeme u danima za koje se utvrdi pojava užeglosti pomoću senzorskog ispitivanja.

Utvrđeno je da jedan dan Oven testa odgovara stvarnoj održivosti ulja od 6 do 12 dana pri sobnoj temperaturi (oko 20 °C) (Dimić i Turkulov, 2000.).

AOM test

Kod Swift ili AOM (*Activate Oxygen Method*) testa uzorci ulja se zagriju na 98 °C i kroz njih prolazi struja zraka u Swift aparatu. U određenim vremenskim razmacima uzimaju se uzorci ulja i određuje se peroksidni broj. Najčešće se održivost ulja određuje do peroksidnog broja 5 mmol O_2/kg. Vrijednost peroksidnog broja 5 mmol O_2/kg je granica pri kojoj je ulje još ispravno. Kvalitetna ulja dobre održivosti, poslije 8 sati AOM metode, moraju imati peroksidni broj manji od 5 mmol O_2/kg. U nedostatku Swift aparature, primjenjuje se *Test održivosti pri 98 °C* koja pokazuje dobru korelaciju sa Swift testom. Ulje se zagrijava u sušioniku pri 98 °C i određuje se peroksidni broj.

Rancimat test

Danas se za određivanje održivosti ulja najčešće koriste instrumentalne metode za provedbu testa ubrzane oksidacije ulja kod točno definiranih uvjeta. Tako se ubrzana okisdacija ulja provodi Rancimat testom (OSI metoda) i OSI indeksom (AOCS metoda). Kod Rancimat testa održivost ili oksidacijska stabilnost ulja se određuje prmjenom Rancimat uređaja u kojem dolazi do ubrzane oksidacije ulja pri povišenoj konstantnoj temperaturi (100, 110 i 120 °C) uz konstantan dovod zraka. Umjesto određivanja peroksidnog broja, hlapljivi spojevi koji nastaju oksidacijom ulja pri povišenoj temperaturi, a to su uglavnom kratkolančane hlapljive organske kiseline, uvode se u deioniziranu vodu. Uvođenjem ovih kiselina, iz posude s uzorkom u deiniziranu vodu i mjerenjem porasta vodljivosti, indirektno se može pratiti tijek oksidacije ulja. Vrijeme indukcije (indukcijski period) IP, određen na ovaj način, označava se kao indeks održivosti ulja pri određenoj temperaturi i protoku zraka (Rade i sur., 2001.).

Indukcijski period (vrijeme indukcije) je početna faza autooksidacije ulja u kojoj je količina produkata oksidacije tako mala da ne djeluje na organoleptička svojstva, ni na prehrambenu vrijednost ulja. U ovom testu, na kraju indukcijskog perioda, nastaju znatne količine hlapljivih kiselina (mravlja, octena, propionska i dr.) koje se uvode u deioniziranu vodu, a njihova prisutnost se određuje konduktometrijski s automatskim registriranjem vodljivosti u funkciji vremena. Indukcijski period pokazuje otpornost ulja prema oksidaciji. Što je vrijeme indukcije dulje, to ulje ima bolju održivost ili oksidacijsku stabilnost.

Indeks održivosti ulja pomoću Rancimat uređaja je u dobroj korelaciji s AOM testom (Laubli i Bruttel, 1986.).

Ova metoda je standardizirana pod oznakom ISO 6886 – eng. *Determination of oxidative stability*. Rancimat metodu ili Rancimat test su razvili Hadorn i Zurcher 1974. godine i od tada ima veliku primjenu kao brza metoda za određivanje oksidacijske stabilnosti (Matthaus, 1996.).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Zadatak

Zadatak ovog diplomskog rada bio je:

1. Ispitivanje utjecaja procesnih parametara prešanja bučinih koštica (golica) na efikasnost proizvodnje hladno prešanog bučinog ulja.

2. Određivanje osnovnih parametara kvalitete proizvedenog hladno prešanog bučinog ulja: Pbr, SMK, udio vlage i udio netopljivih nečistoća.

3. Određivanje oksidacijske stabilnosti hladno prešanog bučinog ulja Oven testom te utjecaj dodatka prirodinih antioksidanasa na promjenu održivosti ulja.

3.2. Materijali i metode

3.2.1. Materijali

Sirovina – bučina koštica korištena u ovom radu za proizvodnju hladno prešanog bučinog ulja je golica, austrijska sorta *Gleisdorf* uzgojena na obroncima Parka prirode Papuk gdje se nalazi ekološka proizvodnja tvrtke Grbić d.o.o. Tvrtka se bavi vlastitom proizvodnjom poljoprivrednih i prehrambenih proizvoda, kooperativnom proizvodnjom s malim proizvodačima i nalazi se pod nadzorom i certifikacijom nadležnog tijela koje ima dozvolu Ministarstva poljoprivrede. Lokacija tvrtke: Mlinska 90, 34 000 Požega u Požeško – slavonskoj županiji.

Reagensi

- 0,1 M vodena otopina natrij hidroksida
- neutrlizirana smjesa etiletera i 96%-tnog etanola (1:1)
- fenolftalein
- petroleter
- smjesa ledene octene kiseline i kloroforma (3:2)
- hladno zasićena otopina kalij jodida (KI)
- 0,01 M otopina natrij tiosulfata ($Na_2S_2O_3$)
- 1%-tna otopina škroba
- natrijev sulfat (Na_2SO_3)
- kvarcni pijesak
- *n*-heksan

Uređaji

- pužna preša (SPU 20, ElektroMotor Šimon d.o.o. Senta, Srbija)
- analitička vaga (Denver Instruments, Njemačka)
- tehnička vaga (Kern, Njemačka)
- Soxhlet (INKO, Poljska)
- mlin (Janke & Kunkel, IKA labortechnik, Njemačka)
- termostat – Binder (FED 53, Njemačka)
- termostat Advantage – lab

Antioksidansi

Ispitivanje utjecaja dodatka antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja iz koštice buče provedeno je primjenom prirodnih antioksidansa ekstrakta ružmarina (Oxy'Less Clear), ekstrakta nara, ekstrakta zelenog čaja (Slika 10.) i primjenom eteričnih ulja bosiljka i rtanjskog čaja (Slika 11.) te

dodatkom sintetskih antioksidanasa 7E, 8E, 9E i 27N + 28N (Slika 9.) u određenim udjelima navedenim u Tablici 10.

Ekstrakt ružmarina tip Oxy'Less Clear je ekstrakt listova ružmarina. Proizveden u firmi Naturex, Francuska. Botaničkog imena *Romanirus officinalis L.* Sastoji se od prirodnog ekstrakta. Specifikacija ovog antioksidansa: udio karnosolne kiseline 18 – 22 %, zaštitini fakotor (PF) je >12. Za ispitivanje u ovom diplomskom radu, upotrijebili smo ga u udjelima 0,1 % računato na masu ulja.

Ekstrakt zelenog čaja je ekstrakt dobiven iz lišća *Camellia sinensis L.*, suhi ekstrakt u praškastoj formulaciji. Proizvođač firma Naturex, Francuska. U ispitivanju smo ga upotrijebili u udjelima 0,1% .

Ekstrakt nara je prirodni ekstrakt, dobiven iz voća nara (*Punica granatum L.*). Također proizveden u Francuskoj (Naturex). U našem ispitivanju, upotrijebljen je u udjelima 0,1 %.

Eterično ulje bosiljka dobiveno je parnom destilacijom jednogodišnje, aromatične biljke bosiljak (*Ocimum basilicum*), odnosno njezinih cvjetnih vrhova. U ispitivanju je upotrijebljen u udjelu 0,1 %.

Eterično ulje rtanjskog čaja je dobiveno također parnom destilacijom cvjetnih vrhova rtanjskog čaja (*Satureja Montana*). Proizvedeno od strane Instituta za ratarstvo i povrtlarstvo, Novi Sad (Srbija). Korištena koncentracija je 0,1 %.



Slika 8. Prikaz strukturnih formula sintetnskih antioksidansa 7E, 8E, 9E, 27N.



Slika 9. Sintetski antioksidansi 7E, 8E, 9E i 27N + 28N

Tablica 10. Udio dodanih antioksidanasa u ulje bučinih koštica

ANTIOKSIDANS	UDIO DODANOG ANTIOKSIDANSA (%)
Ekstrakt ružmarina Oxy'Less clear + ekstrakt zelenog čaja	0,1 + 0,1
Ekstrakt nara + ekstrakt zelenog čaja	0,1 + 0,1
Eterično ulje bosiljka + ekstrakt zelenog čaja	0,1 + 0,1
Eterično ulje rtanskog čaja + ekstrakt zelenog čaja	0,1 + 0,1
7E	0,1
8E	0,1
9E	0,1
27N + 28N	0,1

Eterična ulja imaju intenzivniji i puno jači miris u odnosu na prirodne antioksidanse tipa ekstrakti začinskih biljaka.



Slika 10. Ekstrakti nara, zelenog čaja i ružmarina



Slika 11. Eterična ulja rtanjskog čaja i bosiljka

3.2.2. Metode

Određivanje udjela ulja u koštici i pogači

Udio ulja u bučinoj koštici i pogači zaostaloj nakon prešanja određen je metodom ekstrakcijom ulja po Soxhletu. Otapalo korišteno u ovom postupku je petrol-eter. Ekstrakcija uzorka provodila se u odgovarajućoj aparaturi (Soxhletu) koja se sastoji od tikvice, ekstraktora i hladila. Na osušenu i izvaganu tikvicu se stavlja ekstraktor s tuljkom u kojem je uzorak. Dodano je otapalo, pričvršćeno hladilo i provedena ekstrakcija do iscprljenja uzorka. Otapalo je na kraju predestilirano, a zaostalo ulje u tikvici se suši i važe. Udio ulja se računa prema formuli:

$$\text{Udio ulja \%} = (a - b) * 100 / c$$

a – masa tikvice s uljem (g);
b – masa prazne tikvice (g);
c – masa uzorka koji se ispituje (g).

Hladno prešanje

Količina ulja dobivena prešanjem (P) se računa prema formuli (Dimić, 2005.):

$$U = U_0 - U_P * (a / b) (\%)$$

U – količina prešanog ulja (%);
U_0 – udio ulja u sirovini (%);
U_P – udio ulja u pogači (%);
a - suha tvar u sirovini (%);
b – suha tvar u pogači (%).

Stupanj djelovanja prešanja računa se prema formuli:

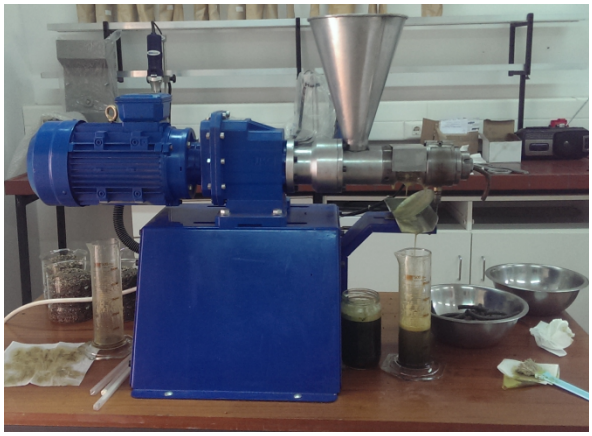
$$P = (U / U_0) * 100 (\%)$$

U – količina prešanog ulja (%);
U_0 – udio ulja u sirovini (%).

Iz koštica buče, laboratorijskim postupkom hladnog prešanja, na kontinuiranoj pužnoj preši (Slika 12.), proizvedeno je sirovo ulje. Prilikom prešanja korišteni su različiti procesni parametri poput: veličine otvora glave preše za izlaz pogače, temperature zagrijavanja glave preše i frekevencije elektromotora.

Korištenjem ovih parametara provedeno je prešanje s masom polazne sirovine od 1 kg (osim u posljednjem uzorku gdje je ta masa iznosila 0,5 kg). Ispitivan je utjecaj procesnih parametara hladnog prešanja na iskorištenje ulja.

Pužna preša sadržava prihvatni lijevak u koji se dodaju koštice buče, komoru za prešanje koja se sastoji od glave preše, otvora za pogaču, puža preše, prijenosnih mehanizama te elektromotora za pokretanje preše. Princip prešanja je zapravo snažna pužnica koja gura koštice iz većeg zatvorenog prostora u manji, što dovodi do porasta tlaka te cijeđenja sirova ulja. Sirovo ulje je skupljeno u odgovarajuću staklenu posudu, a dobivenim pogačama je izmjerena masa te su potom hlađene na zraku i skladištene na tamnom. Sirovo ulje taloženo je 14 dana u tamnom prostoru, a potom je provedena vakum filtracija kako bi se što više uklonile netopljive nečistoće, zaostale iz bučine koštice. Na taj način dobiveno je hladno prešano bučino ulje, izmjeren je konačni volumen proizvedenog ulja sjedinjenog iz svih pokusa te se ulje dalje analiziralo na osnovne parameter kvalitete. Hladno prešanje provedeno je u više uzastopnih ponavljanja pri različitim procesnim parametrima te je dobiveno sirovo ulje kojem je očitana temperatura i volumen.



Slika 12. Pužna preša (SPU 20)

Određivanje mase pogače i udjela ulja u pogači

Provođenjem hladnog prešanja koštica buče dobiveno je ulje kao primarniprodukt prešanja te pogača kao sekundarni produkt. Masa pogače određena je klasičnim postupkom mjerenja na laboratorijskoj vagi. Budući da je pogača sadržavala veliki udio ulja, provedena je ekstrakcija po *Soxhlet-u* (Slika 13.) u svrhu određivanja zaostalog ulja. Metoda je provedena jednako kao i pri određivanju ulja u košticama, a udio ulja se računa prema formuli:

$$\text{Udio ulja} = \frac{(a-b)}{c} \times 100$$

a – masa tikvice s uzorkom (g);
b – masa prazne tikvice (g) i

c – masa ispitivanog uzorka (g).



Slika 13. Aparatura za ekstrakciju ulja po Soxhlet-u

Određivanje osnovnih parametara kvalitete ulja

a) Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

SMK su određivane primjenom standardne metode prema normi ISO 660: 1996 pod nazivom Određivanje kiselinskog broja i kiselosti.

Princip određivanja je provođenje titracije ulja, otopljenog u otapalu, s otopinom natrijevog hidroksida c (NaOH) = 0,1 mol/L

Udio SMK je izražen u % oleinske kiseline, a izračunava se prema formuli:

$$\text{SMK} = \frac{V \times c \times M}{10 \times m}$$

V – utrošak vodene otopine NaOH za titraciju uzorka (mL);
c – koncentracija NaOH za titraciju, c(NaOH)= 0,1 mol/L;
M – molekulska masa oleinske kiseline, M= 282 g/mol i
m – masa uzorka za ispitivanje (g).

b) Određivanje peroksidnog broja (Pbr)

Određivan je standardnom metodom ISO 3960:2007. Uzorak ulja otopljen je u otopini ledene octane kiseline i kloroforma te mu je dodana otopina kalij jodida (KI). Uzorak je mućkan rukom točno 1 minutu i zatim razrijeđen prethodno prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom, nakon čega se doda škrob kao indikator. Djelovanjem peroksida, oslobađa se jod iz otopine KI koji je određivan titracijom s otopinom natrijevog tiosulfata ($Na_2S_2O_3$) uz škrob kao indikator. Rezultat je izražen kao broj mmol aktivnog kisika koji potječe od nastalog peroksida prisutnih u 1 kg ulja (mmol $O_{2/}$/kg).
Pbr se izračunava prema formuli:

$$\text{Pbr} = \frac{(V1 - VO) \times 5}{m}$$

V_1 – volumen otopine $Na_2S_2O_3$, c($Na_2S_2O_3$) = 0,1 mol/L utrošenog za titraciju uzorka ulja (mL);
V_0 – volumen otopine $Na_2S_2O_3$, c($Na_2S_2O_3$) = 0,1 mol/L utrošenog za titraciju slijepe probe (mL) i
m – masa uzorka (g).

c) Određivanje udjela vlage

Količina vlage je određena u bučinoj koštici i u proizvedenom hladno prešanom ulju. Metoda za određivanje je jednaka ISO 662:1992., a temelji se na isparavnju vode i hlapljivih tvari zagrijavanjem u sušioniku. Za ispitivanje je izvagano 5 g uzorka u prethodno osušenu, u eksikatoru ohlađenu i izvaganu, posudicu s poklopcem. Posudica s uzorkom je stavljena u sušionik na sušenje 2 sata pri 103 °C te je ohlađena u ekiskatoru na sobnu temperaturu i izvagana. Postupak sušenja, hlađenja i vaganja ponavaljan je sve dok gubitak mase između dva uzastopna mjerenja nije bio manji od 0,002 g. Udio vlage izračunava se prema formuli:

$$\text{Udio vode} = \frac{m1 - m2}{m1 - m0} \times 100$$

m_0 – masa staklene posudice (g);
m_1 – masa staklene posudice i uzorka prije sušenja (g) i
m_2 – masa staklene posudice i uzorka nakon sušenja (g).

d) Određivanje netopljivih nečistoća u ulju

Za određivanje netopljivih nečistoća korištena je standardna metoda ISO 663:1992. Stakleni lijevak sa sinteriranim dnom za filtriranje osušen je u sušioniku pri 103 °C u trajanju od 30 minuta, a potom ohlađen u eksikatoru te izvagan. Nakon toga je u Erlenmayer tikvicu s brušenim grlom i čepom izvagano 20 g uzorka ulja te dodano 100 mL otapala (*n*-heksan). Sve je dobro promućkano i ostavljeno da stoji 20 – 30 minuta pri temperaturi od 20 °C. Zatim je sastavljena aparatura za vakum filtraciju i uzorak se filtrira tako da je sadržaj Erlenmayer tikvice više puta ispiran manjom količinom otapala. Stakleni lijevak je potom osušen u sušioniku pri 103 °C tijekom 1 sata te ohlađen u eksikatoru i izvagan. Udio netopljivih nečistoća izračunava se prema formuli:

$$\text{Udio netopljivih nečistoća} = \frac{m2 - m1}{m0} \times 100$$

m_0 – masa uzorka (g);
m_1 – masa osušenog lijevka i
m_2 – masa lijevka s nečistoćama nakon sušenja (g).

e) Određivanje jodnog broja

Određivanjem jodnog broja ukazuje se na nezasićenost ulja ili masti, tj. na prisustvo nezasićenih veza masnih kiselina u molekuli triacilglicerola. Jodni broj je količina joda u gramima koja se veže na 100 g ulja ili masti (g/ 100g).
Metoda određivanja jodnog broja zasniva se na vezanju joda na dvostruke veze masne kiseline, pri tome iz njegove vrijednosti dobivamo uvid u stupanj nezasićenosti ulja ili masti. Ukoliko je vrijednost jodnog broja, to je veća prisutnost nezasićenh masnih kiselina . Na ulje se djeluje smjesom halogena, a nakon adicije se višak halogena određuje titracijom s natrij tiosulfatom.
Metoda se prvodi tako da se uzorak ulja otopi u kloroformu, a zatim se otopini doda otopina jodnog monobromida, proumćka , zatvori staklenim čepom i ostavi na tamnom mjestu pola sata. Nakon toga se otopini doda KI i prethodno prokuhana i ohlađena destilirana voda te se vrši titracija s otopinom natrij tiosulfata do pojave svijetlo žute boje, nakon čega se uzorku dodaje otopina škroba i titrira se do nestanka plave boje. Slijepa proba radi se na isti način, samo bez uzorka ulja.
Jodni broj se određuje prema fomuli:

$$\text{Jodni broj} = \frac{(V0 - V1)\cdot 0{,}01269}{c} \quad \text{(g/ 100 g)}$$

gdje je:

V_0 = volumen utrošene 0,1 M otopine natrij – tiosulfata za titraciju slijepe probe (mL);
V_1 = volumen utrošene 0,1 M otopine natrij – tiosulfata za titraciju uzorka (mL) i
c = masa ispitivanog uzorka (g).

f) Određivanje saponifikacijskog broja

Saponifikacijski broj označava broj mg KOH koji je potreban za potpunu saponifikaciju slobodnih i esterski vezanih masnih kiselina u 1 g masti. Vrijednost saponifikacijskog broja je karakteristična konstanta za pojedina ulja ili masti i ovisi o molekulskim masama masnih kiselina koje ulaze u sastav masti. Vrijednost saponifikacijskog broja je veća ukoliko je molekulska masa manja i obrnuto. Osim toga, na sadržaj saponifikacijskog broja utječe i sadržaj neosapunjivih tvari, odnosno dodanih stranih primjesa.
Saponifikacija masti i ulja se vrši pomoću alkoholne otopine KOH, poznatog molariteta, a višak nevezanih hidrokisda se retitrira otopinom klorovodične kiseline (HCl) poznatog molariteta.
Saponifikacijski broj se određuje prema formuli:

$$\text{Saponifikacijski broj} = = \frac{(V0 - V1)\cdot 2{,}81}{m} \quad \text{(mg KOH/g ulja)}$$

gdje je:

V_0 = volumen 0,5 M otopine HCl utrošen za titraciju slijepe probe (mL);
V_1 = volumen 0,5 M otopine HCl utrošen za titraciju uzorka (mL) i

m = masa uzorka (g).
1 mL 0,5 M otopine HCl ekvivalentan je 28,1 mg KOH.

Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja Oven testom

Oven test (Schaal Oven) proveden je na proizvedenom hladno prešanom bučinom ulju bez dodatka antioksidansa i s dodanim prirodnim antioksidansima u koncentraciji 0,1%. Uzorci su pripremljeni tako da su u čašice prvo izvagani antioksidansi te je dodano 50 g ulja. Potom su uzorci zagrijavani uz miješanje 30 minuta na 70 °C. Nakon što su uzorci ohlađeni na sobnu temperature, stavljeni su u termostat *Advantage – lab* na temperaturu 63 °C, , uz praćenje porasta Pbr tijekom 4 dana, svakih 24 sata. Svakih 24 sata bučino ulje i mješavine bučinog ulja s antioksidansima su uzorkovane kako bi se odredio Pbr. Prije samog uzorkovanja važno je dobro homogenizirati uzorak staklenim štapićem. Nakon homogeniziranja, uzeto je 3 do 5 g ulja, a uzorci su ponovno vraćeni u termostat. Kada je temperatura ulja dostigla sobnu temepraturu, određen je Pbr. Rezultati Schaal Oven testa prikazani su kao vrijednost Pbr-a (mmol O_2/kg) tijekom četiri dana trajanja testa.

4. REZULTATI

Tablica 11. Udio vode i ulja u bučinoj koštici (golica) (%)

	%
Udio ulja u bučinoj koštici	46,48
Udio vode u bučinoj koštici	5,19

Tablica 12. Utjecaj veličine otvora glave preše za izlaz pogače kod prešanja bučine koštice (golice) na iskorištenje ulja

Uzorak	**Masa polazne sirovine (kg)**	**Parametri prešanja**			**Sirovo i hladno prešano ulje**			**Pogača**			**Stupanj djelovanja preše (%)**
		Nastavak N (mm)	Temperatura glave preše T (°C)	Frekvencija elektromotora F (Hz)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa (g)	Udio ulja (%)	Udio vode (%)	
1	1	**7**	100	22	352	46	146	730,51	37,48	6,04	19,54
2	1	**8**	100	22	230	45	109	744,56	34,64	5,91	25,67
3	1	**10**	100	22	130	40	48	824,32	37,74	6,11	19,00
2	1	**12**	100	22	220	39	66	749,74	39,78	6,01	14,54

N – nastavak za izlaz pogače, definira debljinu pogače (mm)

T – temperatura grijača glave preše za izlaz pogače (°C)

F – frekvencija elektromotra, definira brzinu pužnice (Hz)

Finalno ulje – hladno prešano bučino ulje dobiveno nakon 14 dana sedimentacije i vakuum filtracije

Tablica 13. Utjecaj frekvencije elelektromotora (brzine pužnice) kod prešanja bučine koštice (golice) na iskorištenje ulja

Uzorak	**Masa polazne sirovine (kg)**	**Parametri prešanja**			**Sirovo i hladno prešano ulje**			**Pogača**			**Stupanj djelovanja preše (%)**
		Nastavak N (mm)	Temperatura glave preše T (°C)	Frekvencija elektromotra F (Hz)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa (g)	Udio ulja (%)	Udio vode (%)	
2	1	8	100	**22**	230	45	69	744,56	34,64	5,91	25,67
5	1	8	100	**30**	208	39	98	817,56	38,47	6,03	17,39
6	1	8	100	**38**	178	50	88	826,27	39,83	6,04	14,44

Tablica 14. Primjena raznih postupaka za povećanje iskorištenja ulja kod prešanja bučine koštice (golice)

Uzorak	**Masa polazne sirovine (kg)**	**Parametri prešanja**			**Sirovo i hladno prešano ulje**			**Pogača**			**Stupanj djelovanja preše (%)**
		Nastavak N (mm)	Temperatura glave preše T (°C)	Frekvencija elektromotra F (Hz)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa (g)	Udio ulja (%)	Udio vode (%)	
2	1	8	100	**22**	230	45	69	744,56	34,64	5,91	25,67
7*	1	8	100	**22**	272	48	145	846,85	33,65	6,06	24,01
8**	1	8	100	**22**	210	48	104	723,84	34,25	5,87	26,50

* - uzorku 7 se dodalo 10% ljuske sunckreta

** - uzorak 8 se zagrijavao u mikrovalanoj pećnici 3 minute na 800 W pri čemu se dobila temperatura uzorka 69 °C

Tablica 15. Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog bučinog ulja (dobivenog miješanjem ulja iz svih pokusa prešanja)

Parametar kvalitete	**Vrijednost**
Pbr (mmol O_2/kg)	1,70
SMK (%)	0,66
Vlaga (%)	0,099
NN (%)	0,11
Jodni broj (I_2/100g)	105,27
Saponifikacijski broj (mg KOH/g)	189,43

Pbr – peroksidni broj (mmol O_2/kg)
SMK – slobodne masne kiseline (% oleinska kiselina)
NN – netopljive nečistoće (%)

Tablica 16. Oksidacijska stabilnost hladno prešanog bučinog ulja, s i bez dodanih antioksidanasa, određena Oven testom praćenjem Pbr tijekom 4 dana

Uzorak	**Udio antioksidansa (%)**	**Pbr mmol O_2/kg**				
		0.dan	1.dan	2.dan	3.dan	4.dan
Kontrolni uzorak	0	1,7	2,43	2,99	3,5	4,39
Sintetski AO 7E	0,1	1,7	2	2,74	3,73	4,39
Sintetski AO 8E	0,1	1,7	1,96	2,44	3,96	5
Sintetski AO 9E	0,1	1,7	1,75	2,22	3,47	4,95
Sintetski AO 27N + 28N	0,1	1,7	2,21	3,5	4,48	5,48
Eterično ulje bosiljka + ekstrakt zelenog čaja	0,1 + 0,1	1,7	1,98	2,47	3	3,47
Eterično ulje rtanjskog čaja + ekstrakt zelenog čaja	0,1 + 0,1	1,7	1,74	1,74	1,95	2,99
Ekstrakt ružmarina + ekstrakt zelenog čaja	0,1 + 0,1	1,7	2,25	2,99	3,19	3,72
Ekstrakt nara + ekstrakt zelenog čaja	0,1 + 0,1	1,7	2,18	3,47	3,72	3,92

Kontrolni uzorak – hladno prešano bučino ulje bez dodanog antioksidanasa.

Svi uzorci su imali lijep, ugodan miris, karakterističan za bučino ulje. Jedino se u uzorcima s dodanim antioksidansima eteričnim uljim bosiljka i rtanjskog čaja osjeća miris dodanog antioksidansa.

5. RASPRAVA

5.1. Utjecaj veličine otvora glave preše na iskorištenje ulja

U bučinoj koštici (golici) analitčki je utvrđen udio ulja 46,48 % i udio vode 5,19 % (Tablica 11.).
Rezultati ispitivanja utjecaja veličine otvora glave preše (N) kod prešanja bučine koštice na iskorištenje proizvedenog sirovog hladno prešanog bučinog ulja prikazani su u Tablici 12. Prešanjem bučine koštice kod uvjeta: veličina otvora glave preše za izlaz pogače N = 7 mm, T = 100 °C i F = 22 Hz dobiveno je 352 mL sirovog ulja temperature 46 °C . Nakon 14 dana taloženja i vakuum filtracije proizvedeno je 146 mL finalnog hladno prešanog bučinog ulja. Analitički je utvrđen udio zaostalog ulja u pogači (nusprodukt prešanja) 37,48 %. Primjenom otvora za izlaz pogače na N = 8 mm proizvedena je manja količina sirovog ulja (230 mL) i finalnog ulja (109 mL). Primjenom nastavka veličine otvora glave preše promjera 10 mm (N = 10 mm), kod konstantne frekvencije elektromotora, tj. brzine pužnice (F = 22 Hz) i temperature zagrijavanja glave preše (T = 100 °C) prešanjem bučine koštice, dobiven je volumen sirovog ulja 130 mL s temepraturom sirovog ulja 40 °C što zadovoljava Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 41/12. Nakon 14 dana sedimentacije (taloženja) sirovog bučinog ulja i vakuum filtracije, dobiven je finalani proizvod hladno prešano bučino ulje u količini od 48 mL. Analizom količine zaostalog ulja u pogači, dobivena je vrijednost udjela zaostalog ulja u pogači od 37,74 % što ukazuje na nizak stupanj djelovanja preše.
Korištenjem nastavka za izlaz pogačejos većeg promjera N = 12 mm, kod konstantnih parametara F = 22 Hz i T = 100 °C, prešanjem bučine koštice proizvedeno je sirovo ulje u količini od 220 mL, temperature 39 °C. Nakon 14 dana taloženja i vakuum filtracije, dobiveno je 66 mL hladno prešanog bučinog ulja. Udio zaostalog ulja u pogači bio je 39,78%.

Iz ovoga zaključujemo da veličina otvora glave preše utječe na iskorištenje ulja kod proizvodnje hladno prešanog bučinog ulja, uz konstantnu frekvenciju elektromotora 22 Hz i temperaturu glave preše za izlaz pogače 100 °C.

Što je veličina otvora na glavi preše manja, to je radni tlak tijekom prešanja veći, tj. primjenom manjeg promjera parametra N, dobivena je veća količina sirovog i finalnog ulja te je manje zaostalog ulja u pogači (Rac, 1964.; Moslavac i sur., 2014.).

5.2. Utjecaj frekvencije eletromotora (brzine pužnice) na iskorištenje ulja

U Tablici 13. prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja frekvencije elektromotora (22 Hz, 30 Hz i 38 Hz), kod konstantne temperature glave preše T = 100 °C i nastvka za izlaz pogače N = 8 mm na iskorištenje bučinog ulja.
Prešanjem bučine koštice kod frekvencije 22 Hz proizvedeno je 230 mL sirovog ulja temperature 45 °C, a nakon taloženja i vakuum filtracije, dobiveno je 109 mL finalnog hladno prešanoh bučinog ulja. Analizom pogače utvrđeno je 34,64 % zaostalog ulja pri čemu je izračunati stupanj djelovanje preše iznosio 25,67%.

U Tablici 14. vidljivi su rezultati ispitivanja primjene raznih postupaka za povećanje iskorištenja ulja kod prešanja bučine koštice (golice). Ovdje je hladno prešanje bučine koštice provedeno kod uvjeta N = 8 mm, T = 100 °C i F = 22 Hz.
Uz iste uvjete prešanja, samo uz dodatak 10% ljuske suncokreta, proizvedena je veća količina sirovog ulja i iznosila je 272 mL. Nakon 14 dana taloženja i vakuum filtracije proizvedena je znatno veća količina sirovog i finalnog ulja, dok je udio zaostalog ulja u pogači bio nešto manji. Ako se provede mikrovalno zagrijavanje uzorka bučine koštice na 800 W tijekom 3 minute dolazi do porasta temperature uzorka (69 °C), pa je prešanjem dobivena količina sirovog ulja manja od uzorka bez termičkog tretiranja (uzorak 2) i iznosila je 210 mL, kao i finalno ulje koje je imalo manji volumen (104 mL).
Iz ovoga zaključujemo da dodatak samo male količine (10%) suncokretove ljuske povećava količinu finalnog ulja pa je sukladno time i ekonomski isplativo. Dok se prethodno mikrovalno zagrijavani uzorak nije pokazao kao povoljan.

Daljnim porastom brzine pužnice na 30 Hz smanjuje se količina proizvedenog sirovog ulja (208 mL) kao i finalnog ulja (98 mL) nakon taloženja i vakuum filtracije. Udio zaostalog ulja u pogači se povećava (38,47 %) pa se izračunom dobiva i manji stupanj djelovanja preše (17,39 %).

Primjenom još veće frekvencije elektromotora (338 Hz), povećava se brzina pužnice što rezultira još većim smanjenjem volumena proizvedenog sirovog ulja (178 mL) i finalnog ulja (88 mL) uz mali porast udjela zaostalog ulja u pogači (39,83%).

Ovim ispitivanjem možemo zaključiti da se porastom frekvencije elektromotora (brzine pužnice) smanjuje iskorištenje proizvedenog sirovog hladno prešanog bučinog ulja. Dakle, pri manjoj vrijednosti parametra F (frekvencije eletromotora), dobiva se veći volumen ulja (kako sirovog tako i finalnog) jer se prešanje koštica kod stvorenog procesnog tlaka provodi duže vrijeme pa se više ulja iscjedi iz uljarice (Kartika i sur., 2010.).

Mali proizvođači ulja vrlo često se odlučuju za upotrebu pužne preše u proizvodnji bučinog ulja s obzirom da se dobiva proizvod visoke kvalitete bez korištenja kemijskih sredstava. Dobivanje ulja na ovaj način ima mnoge prednosti kao što su: niska cijena opreme, niska potrošnja energije i ne zahtijevaju visokostručnu obuku radnika (Fils, 2000.). Unatoč brojnim prednostima, taj proces ima nedostatak s gledišta niskog prinosa ulja jer značajan dio ulja zaostaje u pogači (Moslavac i sur., 2014.).

5.3. Oksidacijska stabilnost (održivost) proizvedenog hladno prešanog bučinog ulja

Na svježe proizvedenom hladno prešanom bučinom ulju provedena je analiza osnovnih parametara kvalitete (peroksidni broj, slobodne masne kiseline, vlaga i netopljive nečistoće) prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima te parametri za identifikaciju ulja (jodni broj i saponifikacijski broj). Rezultati ovih analiza (Tablica 15.) pokazuje da je bučino ulje dobre kvalitete s obzirom da su vrijednosti ispitivanih

parametara kvalitete ulja u skladu s Pravilnikom. U Tablici 16. su vidljivi rezultati ispitivanja oksidacijske stabilnosti (održivost) proizvedenog hladno prešanog bučinog ulja s i bez dodatka antioksidanasa.

Test ubrzane oksidacije ovog ulja proveden je primjenom *Schaal Oven testom* kod temperature 63 °C tijekom 4 dana, praćenjem peroksidnog broja (Pbr) svakih 24 sata. Hladno prešano bučino ulje (kontrolni uzorak) ima peroksidni broj 1,70 mmol O_2/kg, a tijekom četiri dana testa postepeno se ta vrijednost povećava do 4,39 mmol O_2/kg. Ovako niska vrijednost Pbr nakon četiri dana ukazuje na dobru održivost, tj. otpornost ovog ulja prema oksidacijskom kvarenju što se pripisuje sastavu masnih kiselina (oleinska kiselina) i visokom udjelu γ – tokoferola (90 %) koji ima visoko antioksidacijsko djelovanje.

Dodatak pojedinačnih sintetskih antioksidansa (7E, 8E 9E i 27N + 28 N) nije se pokazao pogodan za porast stabilnosti ovog ulja jer je Pbr iznad vrijednosti kontrolnog uzorka nakon 4 dana testa.

Ispitivanjem utjecaja dodatka mješavine prirodnih antioksidanasa eteričnog ulja bosiljka i ekstrakta zelenog čaja u udjelu od 0,1 %, računato na količinu ulja, kao i dodatak mješavine eteričnog ulja rtanjskog čaja i ekstrakt zelenog čaja (0,1 %) postignuta veća zaštita bučinog ulja od oksidacijskog kvarenja. Ove mješavine dodatno štite ulje od oksidacijskog kvarenja što rezultira vrlo niskim Pbr (2,99 mmol O_2/kg) na kraju testa kod primjene rtanjskog čaja i zelenog čaja.

Dodatak ekstrakta ružmarina i zelenog čaja, kao i ekstrakta nara i zelenog čaja, u količini od 0,1 %, također štite bučino ulje od oksidacijskog kvarenja. Na kraju ispitivanja, Pbr za uzorak ekstraktom ružmarina i zelenog čaja iznosio je 3,72 mmol O_2/kg, a za ekstrakt nara i zelenog čaja 3,92 mmol O_2/kg.

U radu Pokorny i sur. (1997.) su pokazali da acetonski ekstrakt ružmarina i kadulje produljuje stabilnost suncokretovog ulja, odnosno povećava oksidacijsku stabilnost suncokretovog ulja.

Frankel i sur. (1997.) su dokazali da se antioksidacijska aktivnost ekstrakta zelenog čaja ponaša različito u različitim lipidnim sistemima. Petrik (2009.) zapaža da je mehanizam djelovanja ekstrakta zelenog čaja učinkovit u zaustavljanju procesa oksidacije samo u slučaju male koncentracije hidroperoksida.

6. ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti slijedeći zaključci:

1. Veličina otvora glave preše za izlaz pogače (7, 8, 10 i 12mm) utječe na iskorištenje bučinog ulja tijekom hladnog prešanja koštice golice.

2. Primjenom veličine otvora glave preše za izlaz pogače promjera N = 7 mm, kod konstante brzine pužnice i temperature glave preše, dobivena je najveća količina sirovog i hladno prešanog bučinog ulja, što znači da se primjenom manje veličine otvora postiže veći procesni tlak te dobiva veća količina ulja.

3. Porastom veličine otvora glave preše na 10 i 12 mm smanjuje se količina proizvedenog hladno prešanog bučinog ulja.

4. Frekvencija elektromotora (22, 30 i 38 Hz), koja predstavlja brzinu pužnice, utječe na proizvodnju hladno prešanog bučinog ulja.

5. Prešanjem bučine koštice golice kod frekvencije eletromotora 22 Hz dobivena je veća količina sirovog i hladno prešanog bučinog ulja. Porastom frekvencije elektromotora na 30 Hz i 38 Hz, smanjuje se volumen proizvedenog sirovog i hladno prešanog bučinog ulja, a povećava udio zaostalog ulja u pogači.

6. Dodatkom ljuske suncokret u količini od 10 % dolazi do povećanja količine proizvedenog ulja, kako sirovog tako i finalnog hladno prešanog bučinog ulja te smanjenja zaostalog ulja u pogači.

7. Termičkim tretiranjem bučine koštice prije prešanja u mikrovalnoj pećnici na 800 W kroz 3 min, postiže se temperatura uzorka 69 °C, dobivena je puno manja količina hladno prešanog bučinog ulja te se postupak nije pokazao kao prihvatljiv.

8. Hladno prešano bučino ulje pokazuje dobru oksidacijsku stabilnost zbog visokog udjela oleinske kiseline i prirodnog antiokisdansa γ – tokoferola.

9. Dodatkom sintetskih antioksidanasa 7E, 8E, 9E i 27N + 28N (0,1%) u hladno prešano bučino ulje nije došlo do porasta oksidacijske stabilnosti ulja, već je povećan Pbr nakon 4 dana testa, u odnosu na kontrolni uzorak.

10. Dodatkom mješavine prirodnih antioksidanasa eteričnog ulja bosiljka (0,1 %) i ekstrakta zelenog čaja (0,1%), kao i mješavine eteričnog ulja rtanjskog čaja (0,1%) i ekstrakta zelenog čaja (0,1%), u hladno prešao bučino ulje povećava se razina zaštite ulja od oksidacijskog kvarenja.

11. Primjenom mješavine antioksidanasa ekstrakta ružmarina (0,1%) i ekstrakta zelenog čaja (0,1%), tako i ekstrakta nara (0,1%) i ekstrakta zelenog čaja (0,1%), također se postiže veća stabilnost bučinog ulja prema oksidaciji. Zapažen je manji antioksidacijski učinak u odnosu na mješavinu eteričnog ulja rtanjskog čaja i ekstrakta zelenog čaja.

12. Značenje predloženog istraživanja je u proizvodnji i stabilizaciji visokokvalitetnog hladno prešanog bučinog ulja. Nastavak istraživanja treba ići u pravcu maksimalnog iskorištenja ulja iz nusproizvoda i dobivanju odmašćene pogače koja se dalje koristi u druge svrhe, čime je proces proizvodnje hrane

zaokružen i ne stvara se velika količina organskog otpada koji danas predstavlja ogromni ekološki i financijski teret u gotovo svim granama prehrambene industrije.

7. LITERATURA

Ahn, J-H., Kim, Y-P., Seo, E-M., Choi, Y-K., Kim, H-S.: Antixidant effect of natural plant extracts on the microencapsulated high oleic sunflower oil. J. Food Eng., 84, 327-334, 2008.

Andreasen, M.F., Landbo, A.K., Christense, L.P., Hansen, A. and Meyer, A.S.: Antioxidant Effect of Phenolic Rye (*Secale cereale* L.) Extracts, Monomeric Hydroxycinnamates and Ferulic Acid Dehydrodimers on Human Low-densita Lipoproteins. J. Agric. Food Chem., 49, 4090-4096, 2001.

Bandoniene, D., Pukalskas, A., Venskutonis, P.R. and Gruzdiene: Preliminary screening of antioxidant activity of some plant extracts in rapeseed oil. Food Res. Int., 33, 785-791, 2000.

Bavec, F., Berenji J., Bojić, F., Bulajić, A., Dimić, E., Kereši, T., Veselinov, B. i Vujasinović, V., *Cucurbita pepo*, Novi Sad, 2011.

Berra, D., Lahiri, D., Nag, A.: Studies on a natural antioxidant for stabilization of edible oil and comparasion with synthetic antioxidant. J. Food Eng., 74, 542-545, 2006.

Bockisch, M.: Fats and oils handbook, AOCS Press, Champaign, Illinois, 1998.

Caggiula, A. W., Mustad, V. A.: Effect of dietary fat and fatty acids on coronary artery disease risk and total lipoprotein cholesterol concentrations. Epidemiologic studies, Am. J. Clin. Nutr., 65 (suppl), 1597S-1610S, 1997.

Curaković, M., Lazić, V., Gvozdanović, J.: Osnovne karakteristike ambalažnih materijala za pakovanje ulja, Zbornik radova, Budva, 1996.

Dimić, E., Radoičić, J., Lazić, V., Vukša, V.: Jestiva nerafinirana ulja suncokreta – Problemi i perspective, Tematski zbornik, Novi Sad, 2002.

Dimić, E., Turkulov, J.: Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja, Tehnološki fakultet Novi Sad, 2000.

Dimić, E.: Hladno ceđena ulja, Tehnološki fakultet Novi Sad, 88-91, 2005.

Erkan, N., Ayranci, G., Ayranci, E.: Antioxidant activities of rosemary (*Rosmarinus Officinalis* L.) extract blackseed (*Nigella sativa* L.) essential oil, carnosic acid, rosmarinic acid and sesamol. Food Chem., 110, 76-82, 2008.

Fils, JM. Poglavlje: The Production of Oils. U knjizi: Edible Oil Processing, Editori: Hamm W., Hamilton RJ., Sheffiela Academy Press, 47-78, 2000.

Frankel, E. N., Huang, S-W., Aeschbach, R.: Antioxidant Activity of Green Teasin Different Lipid Systems. J. Am. Oil Chem. Soc., 74, 1309-1315, 1997.

Fruhwirth GO, Hermetter A.: Production technology and characteristic og Styrian pumpkin seed oil, 2009.

Gudstone, F. D.: Oils and fats in the Food Industry. Dundee, UK, 2008.

Hraš, A. R., Hadolin, M., Knez, Ž., Bauman, D.: Comparasion of antioxidative and synergistic effects of rosemary extract with α – tocopherol, assorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil. Food Chem., 71, 229-233, 2000.

ISO 3960: Animal and vegetables fats and oils – determination of peroxide value, 1998.

ISO 663: Animal and vegetables fats and oils – determination of insoluble impurities content, 1992.

ISO 6886: Animal and vegetables fats and oils – determination of oxidative stability (accelerated oxidation test), 2006.

Karleskind, A.: Oils fats Manual. Vol1, Intercept Ltd, Andover, Hampshire, UK, 1996.

Karlović, Đ., Andrić, N.: Kontrola kvalitete semena uljarice, Tehnološki fakultet, Novi Sad, Savezni zavod za standrdizaciju, Beograd, 1996 .

Karlović, Đ., Berenji, J., Resceg, K.: Proizvodnja i prerada uljarica, Herceg Novi, 2001.

Kartika A., Pontalier, P. Y., Rigal, L.: Twin-screw extruder for oil processing of sunflower seeds: Thermo-mechanical pressing and solvent extraction in a single step. Ind. Crop. Prod., 72, 297-304, 2010.

Koprivnjak, O.: Djevičansko maslinovo ulje od masline do stola, monografija, MIH d.o.o., Poreč, 2006.

Laubli, G. R., Bruttel, P. A.: Determination of the Oxidative Stability of Fats and Oils: Comparasion between the Active Oxygen Method (AOCS Cd 12-57) and Rancimat Method. J. Am. Oil Chem. Soc., 63, 792-795, 1986.

Leder, F., Molnar, I.: A nagy taperteku olajtokmag-presmaradek hasznositasi lehetosege, Gabonaipar, 1993.

Mandić, M.: Znanost o prehrani, interna skripta, Prehrambeno – tehnološki fakultet Osijek, 2005.

Matthaus, W.: Determination of the Oxidative Stability of vegetables Oils by Rancimat and Conductivity and Chemiluminescence Measurements. J. Am. Oil Chem. Soc., 73, 1039-1043, 1996.

Merrill, L. I., Pike, A. O., Ogden, L. V., Dunn, M. L.: Oxidative Stability of Conventional and High-Oleic Vegetables Oils With Added Anitoxindats. J. Am. Oil Chem. Soc., 85, 771-776, 2008.

Miyashita, K., Takagi, T.: Study on the Oxidative Rate and Prooxidant Activity of Free Fatty Acids. J. Am. Oil Chem. Soc., 63, 1380 – 1384, 1986.

Moslavac, T., Jokić, S., Šubarić, D., Aladić, K., Vukoja, J., Prce, N.: Pressing and Supercritical CO_2 extraction of *Camellina sativa* oil. Ind. Cro. Prod., 54, 122-129, 2014.

Neđeral Nakić, S., Rade, D., Škevin, D., Štrucelj, D., Mokrovčak, Ž., Bartolić, M.: Chemical characteristic of oils from naked and husk seeds of *Cucrbita pepo* L. Eur. J. Lipid Sci. Tech. 108, 936 – 943, 2006.

Novaković, I.: Kvalitativne karakteristike hladno presovanog i devičanskog ulja semene tikve, Novi Sad, 2009.

Oštrić-Matijašević, B. Turkulov: Tehnologija ulja i masti, Tehnološki fakultet Novi Sad, 1980.

Patterson H.B.W.: Handling and storage oilseeds, oils, fats and meals, Elsevier, London and New York, 1989.

Petrik, J.: Polifenoli – Antioksidansi, Zavod za medicinsku biokemiju i hepatologiju, Zagreb, 2009.

Pokorny, J., Nguyen, H. T. T., Korczak, J.: Anioxidant activities of rosemary and sage extracts in sunflower oil, Nahrung, 41, 176-177, 1997.

Rac, M.: Ulja i masti, Privredni preged, Beograd, 1964.

Rade, D., Mokrovčak, Ž., Štrucelj, D.: Priručnik za vježbe iz kemije i tehnologije lipida, Dorieux, Zagreb, 2001.

Richhmeimer, S. L., Bernart, M. W., King, G. A., Kent, M. C., Bailey, D. T.: Antioxidant Activity of Lipid-Soluble Phenolic Diterpenes form Rosemary. J. Am. Oil Chem. Soc., 73, 507-514, 1996.

Rozman, V., Liška, A.: Skladištenje ratarskih proizvoda, Priručnik za vježbe – interna skripta, Poljoprivredni fakultet Osijek, 2012.

Sabilov, C. M., Fronczek, C., Astete, E., Khachaturyan, L., Leonardi, C.: Effects of Temperature and UV Light on Degradation of α – tocopherol in Free and Dissolved Form. J. Am. Oil Chem. Soc., 86, 895-902, 2009.

Shahidi, F.: Bailey's industrial and Fat Products. Antioxidants: Science, Technology, and Applications, Newfoundland, Canada, 2005.

Shahidi, F.: Natural antioxidants: an overview. In: Natural Antioxidants. Chemistry, Health Effects, and Applications. Ed. F. Shahidi, AOCS Press, Champaign, Illinois, 1-11, 1997.

Simic, M. G., Karel, M.: Autooxidation in Food and Biological Systems, Plenum Press, New York, 1980.

Subhashine Wijerante, S. K., Amarowitz, R., Shahidi, F.: Antioxidant activity of almonds and their by-products in Food model Systems. J. Am. Oil Chem. Soc., 83, 223-230, 2006.

Swern, D.: Industrijski proizvodi masti i ulja po Baileyu, Nakladni zavod Znanje, Zagreb, 1972.

Škevin, D.: Utjecaj prirodnih antioksidanasa na održivost i svojstva djevičanskog maslinovog ulja sorte oblica i buharica. Doktorski rad, Prehrambeno – biotehnološki fakultet Zagreb, 38, 2003.

Veselinović, S., Turkulov, J.: Uber die Selbsterwarmung der SonnenBlumensaat beim Lagern, Fat Sci, Technol, 1988.

Volmut, K.: Oksidacijska stabilnost biljnih ulja s dodatkom propel galatat i ekstrakta ružmarina, Specijalistički rad, Prehrambeno – tehnološki fakultet Osijek, 2010.

Vujasinović, V., Djilas, S., Dimić, E., Romanić, R: Shelf life of cold pressed pumpkin seed oil obtained with a on a screw press, J. Am. Oil Chem. Soc., 87, 1497 – 1505, 2010.

Vukša, V., Dimić, E.: Characteristics of cold pressed pumpkin seed oil, Jena/Thuringen, 2003.

Wang, T., Hicks, K. B., Moreau, R.: Antioxidant Activity of Phytosterols, Oryzanol, and Other Phytosterol Conjugates. J. Am. Oil Chem. Soc., 79, 1201-1206, 2002.

Warner, K., Miller, J., Demurin, Y.: Oxidative Stability of Crude Mid-Oleic Sunflower Oils from Seeds and High γ- and δ – tocopherol Levels. J. Am. Oil Chem. Soc., 85, 529-533, 2008.

Warner, K.: Effects of the flavor and oxidative stability of stripped soy bean and sunflower oils with added pure tocopherols. J. Agric. Food. Chem., 53, 9906-9910, 2005.

Web 1 www.study.com [pristupljeno 22.08.2016.]

Web 2 www.dgt.uns.ac.rs [pristupljeno 22.08.2016.]

Web 3 www.enciklopedija.hr [pristupljeno 22.08.2016.]

Web 4 www.plantagea.hr [pristupljeno 24.08.2016.]

Web 5 www.glossary.periodni.com [pristupljeno 24.08.2016.]

Web 6 www.evergreen.hr [pristupljeno 24.08.2016.]

Web 7 www.grbic.hr [pristupljeno 30.08.2016.]

White, P. J., Armstrong, L. S.: Effect of Selected Oat Sterols on the Deterioration of Heated Soybean Oil. J. Am. Oil Chem. Soc., 63, 525-529, 1986.

Yanishlieva, N. V., Marinova, E. M.: Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 103, 752-767, 2001.